

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-123033

(43)Date of publication of application : 26.04.2002

(51)Int.Cl. G03G 9/08
G03G 9/087

(21)Application number : 2000-311579 (71)Applicant : MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD

(22)Date of filing : 12.10.2000 (72)Inventor : FUKUMOTO KOICHI

NIIGAE RYUICHI

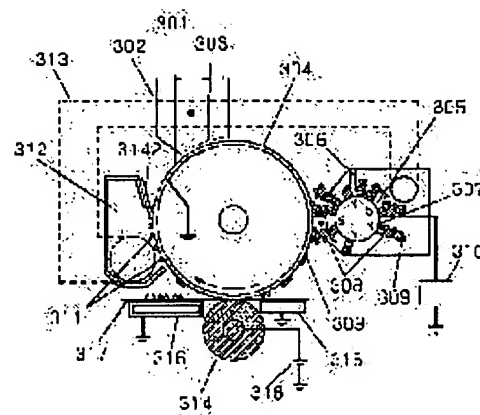
YUASA YASUHITO

(54) TONER AND ELECTROPHOTOGRAPHIC DEVICE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a toner which does not cause heat fusion and agglomeration and prevents the lowering of image density due to excessive electrostatic charge is long-term continuous use and fogging at low temperature and low humidity.

SOLUTION: A copolymer of a fluoroolefin monomer and a vinyl ether monomer having $\geq 10\%$ crystallinity and a fluororesin compound obtained by copolymerizing a tetrafluoroethylene monomer, a hexafluoropropylene monomer and a mono-or difluoroethylene monomer are added.



* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any
damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.**** shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1]A toner comprising a fluoride content polymer which consists of a copolymer of binding resin, colorant, and a fluoro olefin system monomer and a vinyl ether system monomer at least.

[Claim 2]A toner comprising:

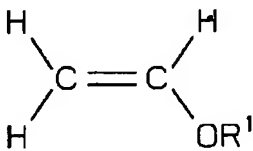
They are binding resin and colorant at least.

A fluoride content polymer produced by a tetrafluoroethylene monomer, a hexafluoropropylene monomer, and mono- ** carrying out copolymerization of the difluoro ethylene monomer.

[Claim 3]The toner according to claim 2 whose weight percentage of a hexafluoropropylene monomer in a fluoride content polymer is not less than 30%.

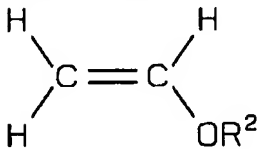
[Claim 4]The toner according to claim 1, wherein a fluoride content polymer is obtained by carrying out copolymerization of one sort in a monomer shown by the following (** 1), the following (** 2), or the following (** 3), or two sorts or more of vinyl ether system monomers and fluoro olefin system monomers.

[Formula 1]



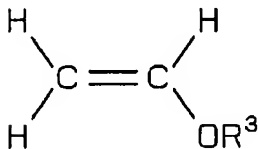
(式中のR¹は1～15のアルキル基を示す)

[Formula 2]



(式中のR²は1～15のヒドロキシルアルキル基を示す)

[Formula 3]



(式中のR³は1～15のカルボキシルアルキル基を示す)

[Claim 5] Claim 1, wherein a degree of crystallinity of a fluoride content polymer is 10% or less, a toner given in 2 either.

[Claim 6] Claim 1 having a molecular weight maximum peak at least in the range of 1×10^4 - 1×10^5 in GPC-molecular-weight distribution of a fluoride content polymer, a toner given in 2 either.

[Claim 7] If Mn and weight average molecular weight are set to Mw and Z average molecular weight is set to Mz, a number average molecular weight by GPC of a fluoride content polymer, A toner of claim 1 and 2 either statement for which Mw is characterized by 30,000-200,000, and Mw/Mn having 1.5-15, and Mz/Mw in the range of 1.1-10 in 10,000-100,000, and Mz.

[Claim 8] Binding resin to polyester resin created at least by condensation polymerization with etherification diphenol, aromatic series, and/or dicarboxylic acid. Claim 1 being urethane chain extension polyester resin obtained by a urethane chain elongation reaction under existence of isocyanate, a toner given in 2 either.

[Claim 9] An electrophotography device claims' 1-8 not being but performing image formation to ** using a toner of a statement.

[Translation done.]

*** NOTICES ***

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention]This invention relates to the toner used for a copying machine, a laser beam printer, a facsimile (FAX), a color copying machine, a color printer, or color FAX.

[0002]

[Description of the Prior Art]An electrophotography process is explained. If a latent image (height of surface potential) is first formed in a photo conductor, a photo conductor will be visible-image-ized by the toner (diameters are 3 micrometers - about 12 micrometers) which is the beforehand electrified colored powder. A toner adheres to the photo conductor surface according to the height of the surface potential of a photo conductor, and is electrically transferred by the copying paper. That is, the toner is beforehand charged in positive or negative, from the back of a copying paper, gives a polar electric charge opposite to toner polarity, and draws in electrically. The thing which uses the corona discharge machine used from the former as a transfer method, and the transfer method which pressed the conductive roller directly to the photo conductor targeting reduction of the amount of ozone evolution in recent years are put in practical use. At the time of transfer, not all the toners on a photo conductor move to a copying paper, but a part remains on a photo conductor. This residual toner fails to be scratched by a cleaning blade etc. by a cleaning part, and turns into waste

toner. And the toner transferred by the copying paper is a process of fixing, and is fixed to paper by heat and the pressure.

[0003]The toner for electrostatic-charge development used for an electrophotography process is constituted by addition ingredients, such as a release agent, the coloring component which generally consists of a resinous principle, paints, or a color and a charge controlling agent, and also if needed. It is used by nature or the synthetic resin as a resinous principle, mixing independently or timely.

[0004]And preliminary mixing of the above-mentioned additive agent is carried out at a suitable rate, melt kneading is carried out with heat, it pulverizes with an air flow type collision plate method etc., fines classification is carried out further if needed, and a toner parent is obtained. The externally adding process of the external additive is carried out to this obtained toner parent, and a toner is completed. Although constituted from one-ingredient development by only the toner, a two-ingredient developer is obtained by mixing with the career which consists of a toner and a magnetic particle.

[0005]The charge controlling agent is added in order to control the electrostatic property of a toner. The metal complex salt dye compound of the azo [JP,59-78361,A] as a publicly known material, The colorless ammonium compound fluorinated to an azo iron complex compound and JP,3-1162,A at JP,9-204071,A, To JP,2-221967,A, JP,7-84409,A, and JP,11-174737,A, an organic boron compound, The toner which adds metal salt of salicylic acid derivatives to metal salt of a benzilic acid derivative, JP,53-127726,A, and JP,55-42752,A JP,7-271097,A is indicated.

[0006]In recent years, the necessity of using the compound which does not contain heavy metals, such as chromium, in these charge controlling agents as a charge controlling agent from the position of an environmental problem is searched for.

[0007]Since many of these compounds are colored, they also affect the tint of the toner which is a color developer. In order to obtain color reproduction nature, it is necessary to use the charge controlling agent near colorlessness but, and especially in color toner, electrifying capability is not fully acquired compared with the colored charge controlling agent containing chromium etc.

[0008]Then, it is indicated about the charge controlling agent which does not contain a heavy metal. Charge controlling agents, such as carixarene, are indicated by JP,7-175269,A as a charge controlling agent which does not contain a heavy metal. It is indicated by JP,5-333584,A, JP,5-188632,A, JP,6-

214427,A, JP,6-35223,A, and JP,10-48889,A, if a colorless fluoro-resin is added excluding a heavy metal and the stability of a picture improves.

[0009]In JP,5-333584,A, the contents whose fixability improves by composition containing fluoride denaturation polyolefin system resin, such as polypropylene which denaturalized with organic fluorine compounds, such as perfluoro octyl methacrylate, are indicated. In JP,5-188632,A, when softening temperature blends the molten mixture of the low-molecular-weight polyolefine, the low-molecular-weight olefin, and polytetrafluoroethylene containing 80-140 ** and fluoride, the contents whose un-offsetting nature at the time of fixing improves are indicated. The contents where the binder which consists of a mixture of a fluorine system ternary polymerization object and a non-fluorine system polymer is indicated by JP,10-48889,A and which have an effect in the improvement in fixable are indicated.

[0010]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]In the charge controlling agent which does not contain the above-mentioned colorlessness or a heavy metal, compared with the charge controlling agent containing the heavy metal, electrification power is small, and it is difficult for maintaining good image quality. Compatibility with binding resin is bad and phenomena, such as fogging by a maldistribution and an increase in waste toner, are seen.

[0011]It is preferred to recycle again the waste toner which remained on the photo conductor and was collected from a viewpoint of earth environment protection by the cleaning means after transfer by a developing process. However, if the electrifying capability of a charge controlling agent is insufficient or a charge controlling agent and a release agent are maldistributions when waste toner is again recycled in development, The tendency for the particles to which especially distribution fell to serve as waste toner is strong, if the toner in a development counter with new it is mixed, electrification quantity distribution will become uneven, a reverse polarity toner increases, and the quality of a copied image deteriorates. Filming to a photo conductor is promoted and it becomes a factor of life decline.

[0012]In a fixing process, it is necessary to carry out the melting mixed colors of the color toner, and to raise translucency in a color picture. In the portion which dispersion of light arose in the toner image surface or an inside, and the original color tone of toner coloring matter was spoiled when the

lack of fusion of the toner happened, and lapped, light does not enter to a lower layer but color reproduction nature falls. Therefore, it is a necessary condition to have the perfect melting characteristic in a toner and to have the translucency which does not bar a color tone. By the increase in the presentation opportunity in a color, especially the light transmittance state in the OHP sheet is larger [the necessity].

[0013]However, in the resin composition which has the melting characteristic of sharp melt for a light transmittance state manifestation, offset-proof nature must fall, a lot of oil must be applied to the fixing roller which adheres to the fixing roller surface and offset produces, and handling and the composition of apparatus become complicated. Therefore, the oilless color fixing composition which does not need oil is required. Then, the trial which raises offset nature is made by adding release agents, such as fluoro-resin system compounds, such as polypropylene, a molten mixture of polyethylene, and a low-molecular-weight olefin and polytetrafluoroethylene, and fluoride denaturation polyolefin system resin, to binding resin. However, polypropylene checks permeability with the not sufficient dispersibility in the inside of resin. Its transparency is low even if the compound of a fluoro-resin system is colorless. For example, in neither polytetrafluoroethylene nor its block copolymer, since the degree of crystallinity is as high as 50 to 80%, it is the transparence of what is colorless. Therefore, if it adds to a toner, it will become the lusterless somber picture. Therefore, since light will be reflected and it will not fully penetrate if it **** on an over head projector sheet, a clear color picture cannot be obtained.

[0014]The intermediate transfer system in a color electrophotography method, When a complicated optical system is not needed, it can be used also for powerful papers, such as a postcard and pasteboard, and an intermediate transfer belt is used, since it is flexible, there is a merit which enables the miniaturization of the device itself compared with a transfer drum method and a continuation transfer method. Although it is an ideal that a toner is altogether transferred at the time of transfer, the transfer remainder arises in part. What is called transfer efficiency is not 100%, and is generally about 75 to 90%. The toner of this transfer remainder fails to be scratched by a cleaning blade etc. at the process of photo conductor cleaning, and turns into waste toner.

[0015]In the composition which uses an intermediate transfer body, a toner will pass through at least 2 times or more of transfer processes from a photo conductor from an intermediate transfer body to

an image receiving paper further to an intermediate transfer body. In the copying machine of the usual 1-time transfer, even if there is transfer efficiency of 85%, for example, transfer efficiency falls even to 72% by two transfers. as for what is the transfer efficiency of 75% in transfer, the toner for 56% and a minute half [about] must turn into waste toner once [further], the cost hike of a toner and capacity of a waste toner box must be made into a bigger thing, and, now, the miniaturization of a device cannot be performed. The ground fogging and transfer omission of reverse polarity according [the decline in transfer efficiency] to the maldistribution of a release agent are considered to be a factor.

[0016]In the case of color development, in order to pile up the toner image of four colors on an intermediate transfer body, a toner layer becomes thick, there is no toner layer, or it tends to produce a pressure differential with a thin place. For this reason, it is easy to generate the "middle omission" phenomenon which serves as a hole without a part of picture being transferred by the flocculation effect of a toner. If a high material of the release effect of a toner is used for an intermediate transfer body in order to ensure cleaning of the toner which remained to the intermediate transfer body, it will be easy to produce a middle omission and the grace of a picture will be reduced remarkably. With a character or a line, it is edge development, more toners get, condensation of the toners by application of pressure is caused, and a middle omission gets worse more. It appears more notably under highly humid hot environment especially.

[0017]Thus, a toner must be synthetically satisfied to the above-mentioned technical problem.

[0018]In view of the above-mentioned problem, this invention has uniform charged distribution and an object of this invention is to provide the toner and electrophotography device which can attain long-term stabilization of a picture.

[0019]Even if it recycles waste toner, there are not electrification quantity of a developer and a fluid fall, and an aggregate is not produced, but reinforcement is attained, recycling development is enabled, and it aims at providing the toner and electrophotography device which make possible an earth environment pollution control and re-utilization of resources.

[0020]Even if a vertical reinforcement does not arise in a developing roller even if it uses it for the one-ingredient developing-negatives method, but neither the thermal melting arrival of a toner nor

condensation is produced in a layer control blade or a developing roller and it uses highly efficient binding resin, It aims at providing the toner and electrophotography device which can maintain the development nature which raised the dispersibility of the additive agent and was stabilized without degrading a resin characteristic.

[0021]The middle omission at the time of transfer and spilling are prevented with the electrophotography method using an intermediate transfer body, high transfer efficiency is acquired, filming to an intermediate transfer body etc. is avoided, and it aims at providing the toner and electrophotography device which can prevent the cleaning defect in a cleaning roller.

[0022]It aims at providing the toner and electrophotography device which reveal high translucency and the high-glossiness in a color picture by oilless fixing which does not carry out an oil application.

[0023]

[Means for Solving the Problem]Composition of a toner which starts this invention in view of an aforementioned problem is a toner which comprises a fluoride content polymer which consists of a copolymer of binding resin, colorant, and a fluoro olefin system monomer and a vinyl ether system monomer at least.

[0024]Composition of a toner concerning this invention is a toner which consists of a fluoride content polymer produced by binding resin, colorant, a tetrafluoroethylene monomer and a hexafluoropropylene monomer, and mono- ** carrying out copolymerization of the difluoro ethylene monomer at least.

[0025]

[Embodiment of the Invention]An embodiment of the invention is described to details below.

[0026]As a fluoride content polymer which constitutes a toner, it is an ingredient which consists of a copolymer of a fluoro olefin system monomer and a vinyl ether system monomer. That whose content ratio of a fluoro olefin monomer is 30 to 70% is preferred here. If the rate of a fluoro olefin monomer is smaller than 30%, effects, such as electrifying stability, a mold-release characteristic, and environmental stability, will not be acquired. Since the character as a fluoro olefin system monomer will become large if a content ratio becomes larger than 70%, like the fluoride content polymer used conventionally like polytetrafluoroethylene, compatibility with binding resin is spoiled and dispersibility gets worse.

[0027]As a fluoro olefin monomer, tetrafluoroethylene, chlorotrifluoroethylene, trifluoroethylene, vinylidene fluoride, hexafluoropropylene, pentafluoropropylene, etc. are illustrated. As a vinyl ether monomer, vinyl ether, alkyl vinyl ether, aryl vinyl ether, hydroxyalkyl vinyl ether, hydroxy aryl vinyl ether, carboxy alkyl vinyl ether, etc. are illustrated. Especially from a viewpoint of compatibility with copolymeric [with a fluoro ethylene monomer], binding resin, and colorant. The straight chain shape of 1-15, branched state and annular alkyl vinyl ether, hydroxyalkyl vinyl ether, carboxy alkyl vinyl ether and aryl vinyl ether, and hydroxy aryl vinyl ether have a preferred carbon number.

[0028]The fluoride content polymer used for the toner concerning this gestalt, High transparency, the high compatibility over binding resin, and good pigment dispersibility are acquired by changing the kind of vinyl ether system monomer which is meltable resin and is introduced into a solvent to a fluoro ethylene system monomer without spoiling the features, such as the electrostatic property of a fluoro-resin, and a mold-release characteristic. In order to raise compatibility with binding resin, introducing a monomer with functional groups, such as an alkyl group and an aryl group, is used suitably. In order to raise the dispersibility of paints etc., introducing a monomer with functional groups, such as a hydroxyalkyl group, a hydroxy aryl group, a carboxy alkyl group, and a carboxy aryl group, is used suitably. Therefore, it acts on the conventional fluoride content polymer as a material excellent in dispersibility with other toner components, such as compatibility with the binding resin which was not seen, and colorant.

[0029]As for the fluoride content polymer at this time, it is preferred to carry out 1-10 weight-section addition to binding resin 100 weight section. It is two to 6 weight section still more preferably one to 8 weight section more preferably. If less than one weight section, improvement in electrification quantity cannot be expected and the un-offsetting nature at the time of fixing will get worse. If it increases more than ten weight sections, the dispersibility of paints will be checked and image quality will deteriorate.

[0030]As one still more desirable gestalt, a tetrafluoroethylene monomer, a hexafluoropropylene monomer, and mono- ** make an indispensable constituent the fluoride content polymer produced by carrying out copolymerization of the difluoro ethylene monomer. These are raising compatibility with binding resin, and pigment dispersibility by blending a hexafluoropropylene monomer. It is linear on structure like polytetrafluoroethylene, and a degree of crystallinity can be made lower than

a high crystalline polymer.

[0031]At this time, a tetrafluoroethylene monomer, a hexafluoropropylene monomer, and mono- ** from blending a hexafluoropropylene monomer not less than 30% with a weight percentage in a fluoride content polymer with a difluoro ethylene monomer. Compatibility with binding resin and pigment dispersibility are raised, and a degree of crystallinity is made with 10% or less. Thereby, it can become not only a monochrome toner but the material of the color toner which supplies the picture excellent in glossy translucency. If it becomes smaller than 30% with a weight percentage, transparency will fall, electrifying capability will decline and it will become an increase tendency of the amount of waste toner at the time of long-term use.

[0032]It is preferred that 30,000-200,000, and Mw/Mn have [as for Mw] 1.5-15, and Mz/Mw in the range of 1.1-10 in the number average molecular weight by GPC of a fluoride content polymer in 10,000-100,000, and Mz if Mn and weight average molecular weight are set to Mw and Z average molecular weight is set to Mz. More preferably, 40,000-100,000, and Mw/Mn are [1.5-10, and Mz/Mw] preferred to 1.1-5, and a pan, and the ranges of 2-5, and Mz/Mw are [Mw / 20,000-80,000, and Mz / Mw / 30,000-60,000, and Mz / 40,000-80,000, and Mw/Mn] 1.5-3.

[0033]When cleaning the toner with which Mw remains to 10,000, and Mz remains on an intermediate transfer body when 1.5 and Mz/Mw have 30,000 and Mw/Mn smaller than 1.1, it becomes easy to produce filming to a roller. In development, weld is produced in a layer control blade at the time of long-term use, and image deterioration, such as a vertical reinforcement, arises.

[0034]Mw is set to 100,000, Mz becomes poor [a dispersion state with resin], when 15 and Mz/Mw have 200,000 and Mw/Mn larger than ten, electrification quantity distribution becomes uneven, and increase of ground fogging due to the fall of transfer property and the electrification fall at the time of waste toner recycling arises. The effect of un-offsetting nature falls at the time of fixing, and the fall of translucency is produced when it is used as color toner.

[0035]It is preferred to have a molecular weight maximum peak at least in the range of 1×10^4 - 1×10^5 in GPC-molecular-weight distribution furthermore. It is having a molecular weight maximum peak at least in the range of 2×10^4 - 8×10^4 more preferably. If a molecular weight maximum peak becomes smaller than 1×10^4 , when cleaning the toner which remains on an intermediate transfer body, it will become easy to produce filming to a roller. In development, weld is produced in a layer

control blade at the time of long-term use, and image deterioration, such as a vertical reinforcement, arises. If a molecular weight maximum peak becomes larger than 1×10^5 , a dispersion state with resin will become poor, electrification quantity distribution will become uneven, and increase of ground fogging due to the fall of transfer property and the electrification fall at the time of waste toner recycling will arise. The effect of un-offsetting nature falls at the time of fixing, and the fall of translucency is produced when it is used as color toner.

[0036] 5-65 ** of Tg is preferred. 30-63 ** is 30-60 ** still more preferably more preferably. If Tg is smaller than 5 **, the preservation stability of a toner will fall and the un-offsetting nature at the time of fixing will fall that it is above 65 **.

[0037] As for the degree of crystallinity of a fluoride content polymer, it is still more preferred to consider it as 10% or less. If it becomes larger than 10%, transparency will fall and the dispersibility in resin will get worse.

[0038] By making crystallinity into 10% or less, fluoride content polymer transparency improves and it becomes effective as an additive agent for color toner. Since it acts as a release agent for oilless fixing which does not use fixing oil and has high translucency simultaneously by the high mold-release characteristic of a fluorine polymer, good color reproduction nature is shown. Furthermore it has a good dispersion state with binding resin, and has quick electrification standup nature, and the electrifying characteristic stable even if it used it over a long period of time is shown. That is, if it is the former, a separate material has been added for the charge controlling agent and the release agent, but the fluoride content polymer which specified this degree of crystallinity acts effectively also not only as an electric charge control facility but as a mold releasing function. Therefore, the quantity of the total amount of an inner additive agent can be decreased, and it leads to material cost reduction of a toner.

[0039] Even if it uses it for a waste toner recycling process, there is no increase in fogging, and high-concentration image concentration can be maintained. As for a fluoride content polymer, there are few falls of electrification quantity under high-humidity/temperature, and it does not produce aggravation of image quality so that the characteristic outstanding in heat resistance and environmental stability may be shown.

[0040]A degree of crystallinity is often used as an index showing the crystallinity of resin, and is computed using an X-ray diffraction method from the surface ratio of the scattering peaks of an amorphism part, and the diffraction peak of a crystal part. As for the compound of a fluoro-resin system generally used as engineering plastics now, polytetrafluoroethylene, its block copolymer, etc. are mentioned. Polytetrafluoroethylene is the regular polymer in which tetrafluoroethylene polymerized in linear shape. Therefore, the block copolymer with polytetrafluoroethylene or a polytetrafluoroethylene unit becomes what also has a degree of crystallinity high crystallinity and big. However, a degree of crystallinity can be made small to a tetrafluoroethylene monomer by polymerizing Takashi's large molecule in irregular arrangement in three dimensions. As a gestalt of a polymerization, there are double element systems, such as 2 element-system alternation or a ternary system, etc. As this technique, crystallinity can be made low to the monomer of general-purpose fluoro-resin system compounds, such as tetrafluoroethylene, by polymerizing a vinyl ether system monomer etc. by turns as Takashi's large molecule in three dimensions.

[0041]The polyester resin from which the binding resin used suitably for this gestalt is obtained by a polycondensation with carboxylic acid components, such as an alcohol component, carboxylic acid, carboxylate, and a carboxylic anhydride, is used suitably.

[0042]As divalent carboxylic acid or lower alkyl ester, Aliphatic dibasic acid, such as malonic acid, succinic acid, glutaric acid, adipic acid, and hexahydro phthalic anhydride, Aromatic dibasic acid, such as aliphatic series unsaturated dibasic acid, such as maleic acid, a maleic anhydride, fumaric acid, itaconic acid, and citraconic acid, and phthalic anhydride, phthalic acid, terephthalic acid, and isophthalic acid, and these methyl ester, ethyl ester, etc. can be illustrated. In this, aromatic dibasic acid and those lower alkyl ester, such as succinic acid, phthalic acid, terephthalic acid, and isophthalic acid, are preferred. The use which combined succinic acid, terephthalic acid or phthalic acid, and terephthalic acid is preferred.

[0043]As carboxylic acid components more than trivalent, 1,2,4-benzenetricarboxylic acid, 1,2,5-benzene tricarboxylic acid, 1,2,4-cyclohexane tricarboxylic acid, 2,5,7-naphthalene tricarboxylic acid, 1,2,4-naphthalene tricarboxylic acid, 1,2,4-butane tricarboxylic acid, 1,2,5-hexa tricarboxylic acid, 1,3-dicarboxyl 2-methyl 2-methylene KARUBOKI propane, Tetra(methylenecarboxyl) methane, 1,2,7,8-octanetetracarboxylic acid, pyromellitic acid, ene pole trimer acid and these acid anhydrides, alkyl

(carbon numbers 1-12) ester, etc. are mentioned.

[0044]As dihydric alcohol, ethylene glycol, 1,2-propylene glycol, 1,3-propylene glycol, a 1,3-butylene glycol, a 1,4-butylene glycol, 1,6-hexanediol, neopentyl glycol, a diethylene glycol, diol, such as dipropylene glycol, bisphenol A ethylene oxide adduct, and a bisphenol A propylene oxide addition, - it can be prodigal and triol, such as serine, trimethylolpropane, and trimethylolethane, and those mixtures can be illustrated. In this, neopentyl glycol, trimethylolpropane, bisphenol A ethylene oxide adduct, and a bisphenol A propylene oxide addition are preferred.

[0045]As an alcohol component more than trivalent, sorbitol, 1,2,3,6-hexane tetrol, 1, 4-sorbitan, pentaerythritol, dipentaerythritol, Tripentaerythritol, 1,2,4-butanetriol, 1 and 2, 5-pentanetriol, Glycerol, isobutane triol, 2-methyl-1,2,4-butanetriol, trimethylolethane, trimethylolpropane, 1,3,5-trihydroxy methylbenzene, etc. are mentioned.

[0046]The polymerization can use a publicly known polycondensation, solution polycondensation, etc. A good toner can be obtained without spoiling the color of the color material of vinyl chloride-proof mat nature or color toner by this.

[0047]As for the using rate of polyvalent carboxylic acid and polyhydric alcohol, 0.8-1.4 are usually common at a rate (OH/COOH) of the number of hydroxyl groups to a carboxyl cardinal number.

[0048]To the polyester resin created by condensation polymerization with etherification diphenol, aromatic series, and/or dicarboxylic acid. A urethane chain elongation reaction is carried out under existence of isocyanate, and a high characteristic is acquired more by some binding resin or using all and using in urethane chain extension polyester resin. Urethane chain extension polyester resin is a material which functions offset-proof nature effectively as high viscoelasticity. By using it, combining this resin and fluorine polymer as a toner, the electrifying stability of the toner at the time of long-term use improves more, and the life of a toner is prolonged. It seems that the endurance with resin which it has, and the electrostatic property which a fluorine polymer has were connected good.

[0049]As an isocyanate compound used, hexamethylene diisocyanate, isophoronediiisocyanate, tolylene diisocyanate, diphenylmethane diisocyanate, xylylene diisocyanate, tetramethyl xylylene diisocyanate, etc. are mentioned.

[0050]At the temperature of 50-150 **, polyisocyanate is put in block or divided into the solution containing polyester resin independence or polyester resin, and urethane modified polyester resin

supplies it to it, and is obtained by making it react at the temperature for several hours.

[0051]The quantity of the isocyanate compound used has 0.3 to 0.99 preferred mol equivalent per 1 mol equivalent hydroxyl group of polyester resin before urethane denaturation. 0.5 to 0.95 mol equivalent is more preferably preferred. When it comes to less than 0.3, offset-proof nature falls. When it comes to 0.99 or more, a viscosity rise becomes remarkable, and stirring may become difficult.

[0052]the weight average molecular weight M_w of the polyester resin used as binding resin -- the ratio of 10000-400,000, and the weight average molecular weight M_w to number average molecular weight M_n , if M_w/M_n is set to W_m , W_m -- the ratio of 3-100, and Z average molecular weight M_z to number average molecular weight M_n , if M_z/M_n is set to W_z , It is preferred that, as for 80-150 ** and outflow starting temperature, the melting temperature (following softening temperature) by the 1 / the 2 methods according [W_z] to 10-2000, and a quantity-ized type flow tester uses as an ingredient polyester resin which is 80-120 ** and a range whose glass transition point of resin is 45-65 **.

[0053]Z average molecular weight expresses the size and quantity of a molecular weight in the tailing part by the side of the amount of polymers best, and has big influence on the dispersibility of the internal agent at the time of kneading, fixability, and offset-proof nature. Resin strength increases, so that M_z is large, the viscosity at the time of thermofusion kneading increases, and dispersibility improves remarkably. While being able to suppress fogging and toner scattering, the effect which can control the environmental variation under highly humid is acquired under elevated-temperature damp. That M_z/M_n enlarges has spread broadly to the ultrahigh-molecular-weight field.

[0054]It is preferably preferred that, as for 90-150 ** and outflow starting temperature, 11000-300,000, and W_m use [M_w / 10-500, and softening temperature] as an ingredient polyester resin which is a range 85-115 ** and whose glass transition point are 52-65 ** in 3-30, and W_z .

[0055]It is more preferably preferred that, as for 90-140 ** and outflow starting temperature, 12000-100,000, and W_m use [M_w / 10-100, and softening temperature] as an ingredient polyester resin which is a range 85-110 ** and whose glass transition point are 53-59 ** in 3-10, and W_z .

[0056]If a glass transition point becomes softening temperature is smaller than 80 **, and outflow starting temperature is smaller than 80 **, and smaller [M_w of binding resin is smaller than 10000, and / W_m is smaller than three, and / W_z is smaller than ten, and] than 45 **, the dispersibility at the

time of kneading will fall and the increase in fogging and durable aggravation will be caused. The kneading stress at the time of kneading does not fully start, but it becomes impossible to maintain a molecular weight to an appropriate value. The dispersibility of a fixing auxiliary agent falls and aggravation of offset-proof nature and high-temperature-preservation nature and also the cleaning defect in an intermediate transfer body, and filming to a photo conductor occur.

[0057] If Mw of binding resin is larger than 400,000, Wm is larger than 100, Wz is larger than 2000, softening temperature is larger than 150 °C and outflow starting temperature the glass transition point of 120 °C becomes larger than 65 °C, The load under processing of machinery becomes excessive and it leads to the extreme fall of productivity, the fall of the translucency in a color picture, or the fall of fixing strength.

[0058] Styrene acrylic copolymer resin is also suitably used for the toner of this gestalt. The homopolymer or copolymer by various vinyl system monomers is preferred. For example, styrene, O-methylstyrene, m-methylstyrene, p-methylstyrene, p-ethylstyrene, 2,4-dimethylstyrene, p-n-butylstyrene, And it is styrene, such as p-tert-butylstyrene, p-n-hexylstyrene, p-n-octylstyrene, p-n-hexylstyrene, and p-chlorostyrene, the derivative is raised and especially styrene is preferred.

[0059] As an acrylic monomer, acrylic acid, methacrylic acid, methyl acrylate, Ethyl acrylate, butyl acrylate, acrylic acid-2-ethylhexyl, Acrylic acid cyclohexyl, acrylic acid phenyl, methyl methacrylate, Methacrylic acid hexyl, methacrylic acid-2-ethylhexyl, beta-hydroxyethyl acrylate, gamma-hydroxyacrylic acid propyl, alpha-hydroxybutyl acrylate, beta-hydroxyethyl methacrylate, gamma-aminoacrylic acid propyl, gamma-N, and N-diethylamino acrylic acid propyl, ethylene glycol dimethacrylate ester, tetraethylene glycol dimethacrylate ester, etc. can be mentioned. As a suitable styrene acrylic copolymer for the purpose of this invention, it is styrene / butyl acrylate copolymer, and what contains butyl acrylate 15 to 25% of the weight is suitably used 75 to 85% of the weight especially in styrene.

[0060] The molecular weight of resin and a toner is the value measured by the gel permeation chromatography (GPC) which makes several sorts of monodisperse polystyrene a correlation sample.

[0061] a device -- TOSOH CORP. make HPLC8120 series and a column -- TSKgel superHM-H H4000/H3000/H2000 (the diameter of 7.8 mm.) 150mmx3, the eluate THF (tetrahydrofuran), flow 0.6

ml/min, 0.1% of sample concentration, injection-rate 20microL, detector RI, the measurement temperature of 40 **, and measurement pretreatment measure the resinous principle which filtered with a 0.45-micrometer filter after dissolving a sample in THF, and removed additive agents, such as silica. Measuring conditions are conditions included within limits from which the logarithm and count number of a molecular weight in the analytical curve from which the molecular weight distribution of an object sample is acquired by several sorts of monodisperse polystyrene standard samples serve as a straight line.

[0062]The softening temperature of binding resin with the flow tester (CFT500) of Shimadzu. Give the load of $1.96 \times 10^6 \text{ N/m}^2$ by a plunger, heating the sample of 1-cm^3 by a part for heating-rate/of 6 **, and it extrudes from a die 1 mm in diameter, and 1 mm in length, From a relation with the temperature-up temperature characteristics in the relation between the piston stroke of this plunger, and temperature. The temperature to which a piston stroke begins to rise flows out, it flows out with the minimum value of starting temperature (Tfb) and a curve, one half of the differences of an end point is calculated, and it becomes it and melting temperature [in / for the temperature in the position of the point of having added the curved minimum value / 1 / the 2 methods] (softening temperature Tm).

[0063]Temperature up of the glass transition point of resin is carried out to 100 ** using a differential scanning calorimeter, After neglecting it for 3 minutes at the temperature, the sample cooled to the room temperature by temperature falling speed 10 K/min, When temperature up is carried out by heating-rate 10 K/min and a heat history is measured, the temperature of an intersection with the tangent which shows the extension wire of the baseline below a glass transition point and the maximum inclination of a before [from the standup portion of a peak / the peak of a peak] is said.

[0064]Differential calorimetric analysis meter DSC-50 of Shimadzu was used for the melting point of the endothermic peak by DSC. Temperature up was carried out to 200 ** by 5 K/min, temperature up was carried out by after-neglect 5 K/min for 15 minutes after quenching to 10 ** of incubation for 5 minutes, and it asked from the endothermic (fusion) peak. The amount of samples supplied to a cell was set to 10mg**2mg.

[0065]With this gestalt, a charge controlling agent is blended with binding resin for the purpose of electric charge control of a toner. Standup nature of electrification is early made by using together

and using the metal complex of a benzoic acid derivative, or metal salt and the fluorine polymer of salicylic acid derivatives at this time, and stabilization of electrification at the time of long-term use has an effect. An alkaline metal and zinc are preferred for metal. 0.5 to 6 weight section of an addition is preferred to binding resin 100 weight section. It is one to 3 weight section still more preferably one to 4 weight section more preferably.

[0066]As paints used for this gestalt, carbon black, iron black, graphite, Nigrosine, the C.I. pigment yellow 1, 3, 74, and 97, the acetoacetic acid aryl amide system monoazo yellow paints of 98 grades, C. The I. pigment yellow 12, 13, and 14, the acetoacetic acid aryl amide system JISUAZO yellow paints of 17 grades, C. I. solvent yellow 19, 77, and 79, C.I. De Dis Perth Yellow 164, the C.I. pigment red 48, 49:1, 53:1, 57, 57:1, 81 and 122, the red pigment of 5 grades, C. Red dye of I. solvent red 49, 52, and 58 and 8 grades, the phthalocyanine of C.I. pigment blue 15:3 grade, and the blue dyes and pigments of the derivative are blended by one sort or two kinds or more. Three to 8 weight section of an addition is preferred to binding resin 100 weight section.

[0067]The volume average particle diameter of a toner is 3-11 micrometers, and is 3-6 micrometers more preferably 3-9 micrometers. If larger than 11 micrometers, resolution will fall, and high definition will not be obtained, but if smaller than 3 micrometers, condensation of a toner will become strong and ground fogging will increase.

[0068]The volume average particle diameter of a fixing auxiliary agent is 1-10 micrometers, and is 2-5 micrometers more preferably 2-8 micrometers.

[0069]It is preferred that the coefficient of variation of volume-particle-diameter distribution of a toner is [the coefficient of variation of 15 to 35% and number particle size distribution] 20 to 40%. In the coefficient of variation of number particle size distribution, the coefficient of variation of volume-particle-diameter distribution is [the coefficient of variation of volume-particle-diameter distribution / the coefficient of variation of number particle size distribution] 20 to 30% 15 to 25% still more preferably 20 to 35% 15 to 30% more preferably.

[0070]With a coefficient of variation, the standard deviation in the particle diameter of a toner is broken by mean particle diameter. It carries out based on the particle diameter measured using the coulter counter (coal tar company). Standard deviation is expressed with the square root of the value which divided the square of the difference from the average value of each measured value when n

particle systems are measured by $(n-1)$.

[0071]that is, a coefficient of variation -- the breadth condition of particle size distribution -- a table -- the bottom is a thing, and if the coefficient of variation of less than 15% or number particle size distribution will be less than 20%, the coefficient of variation of volume-particle-diameter distribution will be productively difficult, and will cause a cost hike. If the coefficient of variation of volume-particle-diameter distribution becomes larger than 40% from 35% in the coefficient of variation of size or number particle size distribution, particle size distribution will carry out broadcloth, the cohesiveness of a toner will become strong, and it will become easy to generate filming to a photo conductor.

[0072]In the development process of this gestalt, it is the composition which contacts elastic blades, such as rubber and a metal, etc. with a fixed pressure, forms the thin layer of a toner on elasticity or a rigid developing roller, and is developed according to a photo conductor, contact, or non-contact. The developing roller which consists of the feed roller, the silicon resin, or urethane resin of a sponge system which consists of urethane resin as an one-ingredient developing-negatives method is contacted with the fixed amount of intrusion, Supply a toner to a developing roller from a feed roller, and the rubber of an elastic body and the doctor blade of metal stainless steel are contacted on a developing roller, Or the developing-negatives method which rotary-contact-forms the thin layer of a toner by using a metallic roller as a developing roller opposing (the direction), carries out a direct current or the exchange seal of approval of it in a photo conductor, contact, or non-contact, and forms a toner image is used suitably.

[0073]At this time, it is made to rotate in the direction and a feed roller and a developing roller consider peripheral speed of a developing roller and a feed roller as the composition which makes a developing roller quick at a rate of 1:1 to 0.8:0.2. A developing roller is welded by pressure to the photo conductor surface by the pressure of $9.8 \times 10^{-2} - 9.8 \times 10^{-4}$ (N/m²), and the electrostatic latent image on a photo conductor is developed. An elastic blade is welded by pressure on a developing roller by the pressure of $5 \times 10^{-3} - 5 \times 10^{-5}$ (N/m²), and a toner layer is formed.

[0074]In order to control the amount of toner transportation on the developing roller at the time of conveying the amount of supply of the toner supplied from a toner reservoir to up to a developing roller in a constant rate, The composition which contacts the feed roller of the shape of sponge which

consists of urethane resin etc. to a developing roller in the fixed amount of intrusion of 0.1-1 mm to a developing roller is taken.

[0075]In order to control the amount of toner transportation on the developing roller at the time of conveying the amount of supply of the toner supplied from a toner reservoir to up to a developing roller in a constant rate, the composition which contacts the feed roller of the shape of sponge which consists of urethane resin etc. to a developing roller, and possesses it is taken. This is an effective means in order to regulate the transportation quantity of a toner in a constant rate.

[0076]However, in this composition, if it is used over a long period of time, it will be easy to generate the crack on a developing roller, and the image defect which a vertical reinforcement produces on a picture by adhesion of a foreign matter to a braid. When the transportation quantity of the toner on a developing roller falls during long-term continuous use or a poor black image is taken, it is easy to generate the poor solid imitation nature to which the concentration of a picture latter half part falls selectively.

[0077]Then, it found out that weld of generating of the vertical reinforcement on a developing roller, poor solid imitation nature, and a toner could be prevented by blending the fluorine system polymer of this gestalt with a toner.

[0078]The uniform dispersion in the inside of resin of this becomes possible, and charged distribution stabilizes it, and it suppresses fault electrification of the toner in a feed roller, and can stabilize the image concentration at the time of continuous use, and becomes what also has good poor imitation nature. The mobility of a toner can be maintained by uniform dispersion, the carrying state of the toner on a developing roller is made smooth, and there is an effect which can always stabilize a carrying state. An effect is especially large to stabilization of the carrying state under highly humid.

[0079]In this gestalt, multiple-times repeat execution of the primarily transferring process which makes the surface of the intermediate transfer body of endless form the toner image formed on the surface of the photo conductor contact on the surface of a photo conductor, and makes the surface concerned transfer a toner image is carried out. Then, it is used suitably for the electrophotography device possessing the transfer system constituted so that the secondary transfer process which carries out package transfer of the duplication transfer toner picture formed on the surface of the

intermediate transfer body of the repeat execution of this primarily transferring process to transfer materials, such as a copying paper, might be performed. At this time, a photo conductor and an intermediate transfer body are welded by pressure by the pressure of $9.8 \times 10^{-2} - 2 \times 10^{-5}$ (N/m²), and the toner on a photo conductor is transferred. A transfer member presses the surface of an intermediate transfer body by $5 \times 10^{-3} - 2 \times 10^{-5}$ (N/m²) pressure via a recording form, and, as for the toner image formed in the intermediate transfer body surface, a toner is transferred on a recording material.

[0080]At this time, it is required to carry out cleaning removal of the toner which remains without being transferred by the transfer material at the time of secondary transfer, and the roller which impressed bias, a fur brush, etc. are used. If a toner is hard to be cleaned at this time, a toner will produce filming by contact with an intermediate transfer body. When carrying out the scrape of the toner removed with the roller with a metal plate from this roller, it will weld to that metal plate, and poor scrape will arise. In order to raise the glossiness of a color picture, and color fixing of high translucency especially, in the toner which added use of binding resin of a low softening degree, and Wax of the low melting point, it becomes easy to generate more notably.

[0081]Then, the poor scrape of filming to an intermediate transfer body or a metal plate by such cleaning defects is not generated by blending the fluorine system polymer of the toner of this gestalt with a toner.

[0082]It comprises an image formation unit group which has arranged two or more movable image formation units which form the toner image of a color which was provided with the developing means which has a toner with which a color differs from the rotating photo conductor in this gestalt, respectively, and is different on said photo conductor, respectively in a circle, The whole image formation unit group is rotated and it is used suitably for the color electrophotography device which transfers in piles the toner image of a different color formed on the photo conductor, doubling a position on a transfer material, and forms a color image.

[0083]Since it is the composition that the whole unit revolves around the sun while a photo conductor and a developing roller rotate, within a development counter, the situation from which a toner also contacts a developing roller and a feed roller, and secedes temporarily occurs, and if an image formation unit has the bad standup nature of electrification in the early stages of

development, it will cause ground fogging.

[0084]When an image formation unit rotates, in order that a toner may move violently up and down, it is easy to generate ***** of the toner from a seal part, therefore it is necessary to strengthen a seal with a seal part more, and a weld phenomenon occurs, and it serves as a lump and causes an image noise of a black line and a white muscle.

[0085]It is cleaned from a photo conductor and the situation in which the waste toner collected from on a photo conductor carries out adhesion secession at a photo conductor repeatedly again certainly occurs. It becomes easy to generate filming to a photo conductor because the waste toner repetition-contacts and breaks away again with a photo conductor remarkably, and becomes a factor of the life decline of a photo conductor.

[0086]Then, a good picture not only can stabilize and supply, but by blending the fluorine system polymer of the toner of this gestalt with a toner, generating of filming to a photo conductor is lost and it can realize reinforcement of a photo conductor.

[0087]In this gestalt, it is used suitably for the electrophotography device which makes basic constitution the cleaner loess process of performing the following electrification, exposure, and a development process, without having the cleaning process process that cleaning recovers the toner which remained on the photo conductor after the transfer process.

[0088]A toner is created through the process of a reserve mixing process, melting kneading processing, grinding classifying processing, and an externally adding process.

[0089]A reserve mixing process is processing which carries out uniform dispersion of binding resin and the additive agent which this should be made to distribute by the mixer possessing an impeller, etc. As a mixer, a mixer with publicly known super mixer (made in the Kawada factory), Henschel mixer (product made from Mitsui 3 pond industry), PS mixer (made by Shinko Pantec), rhe DIGE mixer, etc. is used.

[0090]Carry out coarse grinding of the toner lump obtained by kneading by a cutter mill etc., grind him finely after that by jet mill grinding (for example, an IDS grinder, a Japanese pneumatic industry) etc., and fines particles are further cut with an air flow type classifier if needed, The particle toner (toner parent particles) of desired particle size distribution is obtained. And income of the particle toner (toner parent particles) which has the volume mean particle diameter of the range of 3-6

micrometers by classifying processing is carried out.

[0091]An externally adding process is processing which mixes external additives, such as silica, to the particle toner (toner parent particles) obtained by said classification. A mixer with publicly known Henschel mixer, super mixer, etc. is used for this.

[0092]

[Example]Next, an example explains this invention still in detail.

[0093]The characteristic of the binding resin used in the example is shown in (Table 1). Resin used the polyester resin which used a bisphenol A propyl oxide addition, terephthalic acid, trimellitic acid, succinic acid, and fumaric acid as the main ingredients, and used the resin into which the heat characteristic was changed according to a compounding ratio and polymerization conditions.

[0094]

[Table 1]

	Mn	Mw	Mz	Tg (°C)	Tm (°C)	Ti (°C)
PR-1	3800	39000	390000	60	144	109
PR-2	3600	40000	950000	62	135	105
PR-3	5000	120000	2400000	63	150	114
SR-1	2800	190000	1600000	59	131	105
SR-2	3100	210000	1800000	60	130	108

[0095]As for the number average molecular weight of binding resin, and Mw, the weight average molecular weight of binding resin and Mz of Mn are Z average molecular weight, and the glass transition point of binding resin, Tm (**), and Ti (**) of Tg (**) are the softening temperature in a flow tester, and outflow starting temperature.

[0096]The fluorine polymer used by this example is shown in (Table 2). () the blending ratio of the monomer from which an inner ratio constitutes each fluoride content polymer -- a mole ratio -- a table -- in the bottom, a thing is shown.

[0097]

[Table 2]

	組成
F-1	フルオロオレフィン-アルキルビニルエーテル共重合体(50:50)
F-2	フルオロオレフィン-アルキルビニルエーテル-ヒドロキシアルキルビニルエーテル-カルボキシアルキルビニルエーテル共重合体(50:30:15:5)
F-3	フルオロオレフィン-アルキルビニルエーテル-ヒドロキシアルキルビニルエーテル共重合体(50:40:10)
F-4	テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン-フルオロエチレン共重合体(20:30:50)
F-5	ポリテトラフルオロエチレン

[0098]The characteristic of the fluorine polymer used by this example is shown in (Table 3). The degree of crystallinity was computed using the X-ray diffraction method from the surface ratio of the scattering peaks of an amorphism part, and the diffraction peak of a crystal part. The molecular weight and Tg (**) as for Mn a number average molecular weight and Mw show weight average molecular weight, Mz shows Z average molecular weight, and Peak indicates a molecular weight maximum peak value to be show a glass transition point.

[0099]

[Table 3]

	結晶化度 (%)	Mn	Mw	Mz	peak	Tg (°C)
F-1	1	17000	40000	65000	39000	—
F-2	0	13000	41000	75000	40000	55
F-3	1	14000	42000	76000	40000	35
F-4	5	10000	30000	50000	28000	10
F-5	58	200000	—	—	—	— (融点325°C)

[0100]The paints used by this example are shown in (Table 4).

[0101]

[Table 4]

顔料	組成
CB	カーボンブラック
MC	C.I.ピグメントレッド57:1
CC	C.I.ピグメントブルー15:3
YC	C.I.ピグメントイエロー128

[0102]The toner material presentation used for this example by this example is shown in (Table 5).

[0103]

[Table 5]

	結着樹脂	フッ素樹脂	顔料等
A-1	PR-3	F-1(2)	CB(5)
A-2	PR-3	F-2(2)	CB(5)
A-3	PR-3	F-3(2)	CB(5)
A-4	PR-3	F-4(2)	CB(5)
A-5	PR-3	F-5(2)	CB(5)
A-6	PR-1	F-2(2)	CB(5)
A-7	PR-2	F-2(2)	CB(5)
A-8	SR-1	F-2(2)	CB(5)
A-9	PR-1	F-1(2)	CB(5)
A-10	SR-1	F-1(2)	CB(5)
A-11	PR-1	F-5(2)	CB(5)
A-12	SR-1	F-5(2)	CB(5)
A-13	PR-2	F-1(2)	MC(5)
A-14	PR-2	F-2(3)	MC(5)
A-15	PR-2	F-3(3)	MC(5)
A-16	PR-2	F-4(3)	MC(5)
A-17	PR-2	F-5(3)	MC(5)
A-18	PR-1	F-2(3)	MC(5)
A-19	SR-2	F-2(3)	MC(5)
A-20	SR-2	F-5(3)	MC(5)
A-21	PR-2	F-2(3)	CC(5)
A-22	PR-2	F-2(3)	YC(5)

[0104]The coefficient of variation of 6-7 micrometers and volume-particle-diameter distribution made the weight average particle size of each toner as an experiment so that the coefficient of variation of number particle size distribution might be 25 to 30% 20 to 25%.

[0105]The loadings ratio of paints, a charge controlling agent, and a fixing auxiliary agent shows the loadings (weight section) ratio to binding resin 100 weight section in a parenthesis. The external additive used R974 made from Japanese Aerosil. One weight section of additions were added to toner 100 weight section. Using FM20B possessing Z050 type agitating blades, 1 kg of toners were supplied, in 1 minute, it stirred for 5 minutes with 2000 times of revolving speed, and the externally adding process was performed.

[0106](Example 1) Drawing 1 is a sectional view showing the composition of the electrophotography device used by this example. this example device is the composition which converted FP7742 (made by Matsushita Electric Co., Ltd.) copying machine into reversal development, and added the waste

toner recycling mechanism.

[0107]301 is an organic photoreceptor, form a charge generating layer for the powder of oxo titanium phthalocyanine by vacuum evaporation on the conductive substrate of aluminum, and on it Polycarbonate resin (Mitsubishi Gas Chemical make Z-200), It is a thing of composition of having laminated the charge transport layer containing the mixture of butadiene and hydrazone one by one. The corona-electrical-charging machine with which 302 is charged in minus in a photo conductor, the grid electrode in which 303 controls the electrification potential of a photo conductor, and 304 are optical signals. 305 a developing sleeve and 306 a doctor blade and 307 The magnet roll for career maintenance, 308 is a duct for 310 to return a career and 309 to a toner, and a voltage generator and the waste toner of the transfer remainder [311], return 312 to a cleaning box, and for 313 return the waste toner 311 in the cleaning box 312 to a developing process. The waste toner 311 which scraped the toner of the transfer remainder by the cleaning blade 3142, and was able to store it temporarily in the cleaning box 312 is constituted so that it may be returned to a developing process by the duct 313.

[0108]314 is a transfer roller which transfers the toner image on a photo conductor on paper, and it is set up so that the surface may contact the surface of the photo conductor 301. The transfer roller 314 is the elastic roller which provided the electric conductive elastic member in the circumference of the axis which consists of conductive metal. Fundamental conditions are the same as that of Example 1.

[0109]The inrush guide which consists of a conductive member to which 315 introduces a transfer paper into the transfer roller 314, and 316 are the conveyance guides which carried out pre-insulation of the surface of a conductive member. The inrush guide 315 and the conveyance guide 316 are grounded via direct or resistance. It is a voltage generating power supply which uses 317 as a transfer paper and carries out voltage impressing of 318 to the transfer roller 314.

[0110]The result of having done the picture test is shown in (Table 6).

[0111]

[Table 6]

	画像濃度(ID)		カブリ	高温下放置 でのカブリ	低湿下のID	
	初期	テスト後			初期	1千枚後
A-1	1.35	1.30	○	○	1.30	1.28
A-2	1.40	1.37	○	○	1.35	1.32
A-3	1.40	1.38	○	○	1.36	1.33
A-4	1.37	1.35	○	○	1.33	1.30
A-5	1.15	1.08	×	×	1.10	0.94
A-6	1.37	1.35	○	○	1.33	1.30
A-7	1.38	1.33	○	○	1.35	1.31
A-8	1.37	1.34	○	○	1.34	1.29
A-9	1.38	1.32	○	○	1.36	1.32
A-10	1.32	1.30	○	○	1.30	1.28
A-11	1.15	1.00	×	×	1.09	0.90
A-12	1.09	0.91	×	×	1.03	0.85

[0112]Image evaluation was evaluated to the image concentration and the ground fogging after a torture test 200,000 sheets after [the early stages of image formation, and]. The ground fogging was judged in clear vision, and when it was a level which is satisfactory practically, it was considered as success (O). Then, it was neglected under highly humid, the picture test of one omasum was done, and the increase in fogging was seen. Since fogging would increase rapidly if toner concentration control becomes poor and becomes an exaggerated toner, the state was observed. Furthermore, it is neglected under elevated-temperature damp in another experiment overnight, the picture test of the Japanese 5 following omasums is done, and the image concentration after 5 omasums is shown.

[0113]In the toner sample A-1, A-2, A-3, A-4, A-6, A-7, A-8, A-9, and A-10, there were not disorder of a horizontal line, spilling of a toner, and soiling on the back of paper of inferior transfer or paper, there was no middle omission of a character, the solid black image was uniform and the with an image concentration [of 1.25 or more] high-concentration picture was acquired. The ground fogging in the nonimage area was not generated, either. When the long-term copy test of 200,000 sheets was done, the copied image of the high concentration which does not have filming on the photo conductor surface and is equal compared with an early picture, and lowlands fogging was obtained. There is no generating of fogging under highly humid, and density lowering was not generated under elevated-temperature damp. However, in the toner sample A-5, A-11, and A-12, the fall of image concentration was seen, and toner density ran exaggeratedly under highly humid, and the density lowering with it

which has much generating of fogging occurred. [rapid under elevated-temperature damp]

[0114](Example 2) Drawing 2 is a sectional view showing the composition of the electrophotography device for full color image formation used by this example. In drawing 2, 1 is an exterior chassis of a color electro photographic printer, and the right end surface side in a figure is a front face. 1A is a printer front plate, and this front plate 1A is toppled like a dotted-line display to the printer exterior chassis 1 focusing on the hinge shaft 1B by the side of the lower side, is raised like difference operation and a solid line display, is closed, and is operation freedom. The printer internal inspection maintenance at the time of the detaching operation of the intermediate transfer belt unit [/ in a printer] 2 or a paper jam, etc. is performed by toppling and opening the front plate 1A and releasing the inside of a printer greatly. The detaching operation of this intermediate transfer belt unit 2 is designed become perpendicularly to the axis-of-rotation bus direction of a photo conductor.

[0115]The composition of the intermediate transfer belt unit 2 is shown in drawing 3. The intermediate transfer belt unit 2 in the unit housing 2a. The intermediate transfer belt 3, the 1st transfer roller 4 that consists of conductive elastic bodies, the 2nd transfer roller 5 that consists of aluminum rollers, the tension roller 6 which adjusts the tension of the intermediate transfer belt 3, the belt-cleaner roller 7 which cleans the toner image which remained on the intermediate transfer belt 3, The scraper 8 which fails to write the toner collected on the cleaner roller 7, and the position transducer 10 which detects the position of the ***** waste toner reservoirs 9a and 9b and the intermediate transfer belt 3 for the collected toner are included. The printer front plate 1A can be toppled like a dotted line, this intermediate transfer belt unit 2 can open it, and it can detach and attach freely to the predetermined stowage in the printer exterior chassis 1 as shown in drawing 2.

[0116]Into insulating resin, the intermediate transfer belt 3 kneads a conductive filler, and with an extrusion machine, it is film-ized and is used for it. In this example, what added and film-ized conductive carbon (for example, Ketchen black) 5 weight section to polycarbonate resin (for example, Mitsubishi Gas Chemical make, you pyrone Z300) 95 weight section was used as insulating resin. The coat of the fluoro-resin was carried out to the surface. The thickness of a film is about 350 micrometers and resistance is about $10^7 - 10^9$ omega-cm. Here, what kneaded the conductive filler to polycarbonate resin and film-ized this is used as the intermediate transfer belt 3 in order to be able to prevent effectively the slack by long-term use of the intermediate transfer belt 3, and

accumulation of an electric charge.

The coat of the surface is carried out with the fluoro-resin in order to be able to prevent effectively the toner filming on the surface of an intermediate transfer belt by long-term use.

[0117] This intermediate transfer belt 3 is consisted of a film which used semi-conductive urethane of the shape of a 100-micrometer-thick endless belt as the substrate, It constitutes movable in winding and an arrow direction in the 1st transfer roller 4, the 2nd transfer roller 5, and the tension roller 6 which fabricated the urethane foam which carried out low resistance processing so that it might have resistance of $10^6 - 10^8$ ohm-cm around. Here, the peripheral length of the intermediate transfer belt 3 is set as 360 mm which added length (63 mm) a little longer than the half of the peripheral length of the photo conductor drum (30 mm in diameter) mentioned later to the length (297 mm) of the longitudinal direction of A4 paper which is the maximum paper size.

[0118] When a printer body is equipped with the intermediate transfer belt unit 2, the 1st transfer roller 4 passes the intermediate transfer belt 3 -- the photo conductor 11 (it illustrates to drawing 3) -- about -- it being welded by pressure by the power of 9.8×10^4 (N/m²), and the 2nd transfer roller 5, It is welded by pressure to the 1st above-mentioned transfer roller 4 and the 3rd transfer roller 12 (it illustrates to drawing 3) of the same composition via the intermediate transfer belt 3. In the intermediate transfer belt 3, this 3rd transfer roller 12 is constituted so that following rotation is possible.

[0119] The cleaner roller 7 is a roller of the belt-cleaner part which cleans the intermediate transfer belt 3. This is the composition of impressing the volts alternating current which attracts a toner electrostatically to a metallic roller. This cleaner roller 7 may be the conductive fur brush which impressed a rubber braid and voltage.

[0120] In drawing 2, in the center of a printer, image formation unit 17Bk which carried out black, cyanogen, magenta, and 4 sets of fanning for each colors of Hierro, and 17Y, 17M and 17C constitute the image formation unit group 18, and as shown in a figure, in it, they are arranged in a circle. Each image formation unit 17Bk, and 17Y, 17M and 17C can open the printer surface plate 1C focusing on the hinge shaft 1D, and it can be freely detached and attached to the position of the image formation unit group 18. By being regularly equipped in a printer, the mechanical drive system and electric

circuit system by the side of both of the image formation unit and printer side join together via a mutual coupling member (un-illustrating), and unifies mechanically and electrically image formation unit 17Bk, and 17Y, 17M and 17C.

[0121]Image formation unit 17Bk arranged in a circle, and 17C, 17M and 17Y are supported by the base material (not shown), and around the cylindrical axis 20 which is driven to the movable motor 19 which is a transportation device as a whole, is fixed and is not rotated, are constituted so that a rotation is possible. Each image formation unit can be located in the image formation position 21 which countered the 2nd transfer roller 4 that supports the above-mentioned intermediate transfer belt 3 one by one by rotation. The image formation position 21 is also an exposure position by the optical signal 22.

[0122]Since each image formation unit 17Bk, and 17C, 17M and 17Y consist of the respectively same members forming except for the developer put into inside, they explain image formation unit 17Bk for black in order to simplify explanation, and omit about explanation of the unit for other colors.

[0123]An image formation unit is shown in drawing 4. It is a $\phi 18$ mm developing roller with which 11 becomes from a photo conductor and 30 consists of silicone rubber with a JIS-A hardness of 60 degrees, and it is welded by pressure to a photo conductor by the power of 21N, and rotates in the direction of an arrow. 31 is a feed roller which consists of $\phi 14$ -mm urethane sponge, and supplies the toner in a toner hopper to a developing roller. 32 forms the layer of a toner on a developing roller with metal braids. A direct current of 230V and the volts alternating current of 500Vpp (1 kHz) are impressed with a power supply 33. 1 kV of DC bias is impressed with the $\phi 12$ mm charged roller with which 24 consists of epichlorhydrin rubbers. The photo conductor surface is charged in -450V. Waste toner and 28Bk of a developer reservoir and 34 are black toner a cleaner and 27 26.

[0124]35 of drawing 2 is the laser beam scanner part allocated in the bottom in the printer exterior chassis 1, and comprises a semiconductor laser, the scanner motor 35a, the polygon mirror 35b, the lens system 35c, etc. which are not illustrated. The pixel laser signal light 22 corresponding to the time series electrical-and-electric-equipment pixel signal of the picture information from this laser beam scanner part 35, It passes along image formation unit 17Bk and the optical-path window 36 formed between 17Y, It enters into the fixed mirror 38 within the axis 20 through the window 37 which was able to be opened in a part of axis 20, It advances almost horizontally in image formation

unit 17Bk from the exposure windows 25 of image formation unit 17Bk which is reflected and is in the image formation position 21, It enters into the exposure part of the left lateral of the photo conductor 11 through the passage between the developer reservoir 26 and the cleaner 34 which are allocated up and down in the image formation unit, and scanning exposure is carried out to a bus direction.

[0125]Since the optical path from the optical-path window 36 to the mirror 38 uses the crevice between the units of neighboring image formation unit 17Bk and 17Y, there is almost no space which becomes useless in the image formation unit group 18 here. Since the mirror 38 is formed in the center section of the image formation unit group 18, it can be constituted from a fixed single mirror and is simple composition with easy alignment etc.

[0126]By the inside of the printer front plate 1A, 12 is the 3rd transfer roller allocated above the paper feeding roller 39, and to the nip part of the intermediate transfer belt 3 and the 3rd transfer roller 12 welded by pressure. The paper carrying path is formed so that a paper may be sent by the paper feeding roller 39 formed in the lower part of the printer front plate 1A.

[0127]40 is the sheet paper cassette which the method of outside was made to project and was provided in the lower side side of the printer front plate 1A, and can set two or more papers S simultaneously. A paper conveyance timing roller and 42a 41a and 41b A fixing roller, The paper guide board which provided the fixing belts in which, as for 42b, a pressurizing roller and 42c consist of fluorocarbon rubbers, and 42 d in the heating-medium roller, and provided 43 between the 3rd transfer roller 12 and a fixing roller pair, and 44a and 44b are the paper discharge roller pairs allocated in the paper outlet side of a fixing roller pair.

[0128]The fixing process is shown in drawing 5. The belt 42c is applied between the fixing roller 42a and the heating roller 42d. The predetermined load is applied between the fixing roller 42a and the pressurizing roller 42b, and nip is formed in it between a belt and a pressurizing roller. A heater is formed in a heating roller [42d] inside, and, outside, the thermo sensor 51 is arranged.

[0129]The pressurizing roller 42b is pushed against the fixing roller 42a with the pressurization spring 52. The recording material 54 which has the toner 53 moves along with the direction board 55.

[0130]As for the fixing roller 42a as a fixing member, length has formed the elastic layer 57 with a

thickness of 3 mm which becomes the surface of the hollow roller rodding 56 made from aluminum 250 mm and whose outer diameter are 14 mm and 1 mm in thickness from silicone rubber whose rubber hardness (JIS-A) by JIS is 20 degrees. Besides, the silicone rubber layer 58 is formed by the thickness which is 3 mm, and the outer diameter has become about 20 mm. In response to driving force, it rotates by 100 mm/s from the drive motor which is not illustrated.

[0131]The heating roller 42d consists of a hollow pipe of with the thickness of 1 mm, and an outer diameter of 20 mm aluminum. It has the lamp heater 58 of 700W for heating inside, and fixing roller skin temperature was controlled in skin temperature of 170 ** using the thermo sensitive register. Fixing with 50 mm/s and half speed was performed at the time of OHP image fixing.

[0132]The pressurizing roller 42b as a pressurizing member is 20 mm in 250 mm and outer diameter in length. This has formed the elastic layer 60 with a thickness of 2 mm which consists of silicone rubber whose rubber hardness (JIS-A) by JIS is 55 degrees in the surface of the hollow roller rodding 59 which consists of the outer diameter of 16 mm, and 1 mm in thickness of aluminum. This pressurizing roller 42b is installed pivotable.

5.0-mm-wide nip width is formed between the fixing rollers 1 with the spring 52 of a spring load of one side 147N.

[0133]The waste toner reservoir is provided in each image formation unit 17Bk, 17C, 17M and 17Y, and the intermediate transfer belt unit 2.

[0134]Hereafter, operation is explained.

[0135]At first, the image formation unit group 18 has black image formation unit 17Bk in the image formation position 21, as shown in drawing 2. At this time, the photo conductor 11 is carrying out opposite contact via the intermediate transfer belt 3 at the 1st transfer roller 4.

[0136]A black optical signal is inputted into image formation unit 17Bk by the laser beam scanner part 35 by an image formation process, and image formation by black toner is performed. At this time, the speed (100 mm/s equal to the peripheral speed of a photo conductor) of the image formation of image formation unit 17Bk and the movement speed of the intermediate transfer belt 3 are set up become the same, simultaneously with image formation, it is an operation of the 1st transfer roller 4, and a black toner image is transferred by the intermediate transfer belt 3. At this

time, the direct current voltage of +1 kV was impressed to the 1st transfer roller. Immediately after all black toner images finish transferring, image formation unit 17Bk, The whole drives 17C, 17M, and 17Y to the movable motor 19 as the image formation unit group 18, they rotate to the arrow direction in a figure, and stop at the position to which it rotated 90 degrees exactly and the image formation unit 17C reached the image formation position 21. Since toner hoppers 26 other than the photo conductor of an image formation unit and the portion of the cleaner 34 are located inside the rotary circle arc at photo conductor 11 tip in the meantime, the intermediate transfer belt 3 does not contact an image formation unit.

[0137]In the image formation unit 17C, the laser beam scanner part 35 inputs the optical signal 22 into the image formation unit 17C by the signal of cyanogen shortly like the front after reaching the image formation position 21, and formation and transfer of the toner image of cyanogen are performed. By this time, the intermediate transfer belt 3 will make one revolution, and the writing timing of the optical signal of cyanogen is controlled so that the toner image of the following cyanogen agrees in position in the black toner image transferred before. In the meantime, the 3rd transfer roller 12 and the cleaner roller 7 have separated a few from the intermediate transfer belt 3, and they are constituted so that the toner image on a transfer belt may not be disturbed.

[0138]The same operation as the above was performed also about magenta and Hierro, on the intermediate transfer belt 3, the toner image of four colors agreed in position, and was piled up, and the color image was formed. Package transfer of the toner image of four colors is carried out to the paper which doubles timing and is sent from the sheet paper cassette 40 in an operation of the 3rd transfer roller 12 after transfer of the last Hierro toner image. The 2nd transfer roller 5 was grounded at this time, and the direct current voltage of +1.5 kV was impressed to the 3rd transfer roller 12. The fixing roller pairs 42a and 42b were fixed to the toner image transferred by the paper. The paper was discharged out of the device through the discharge roller pairs 44a and 44b after that. The toner of the transfer remainder which remained on the intermediate transfer belt 3 was cleaned in the operation of the cleaner roller 7, and prepared for the next image formation.

[0139]Next, the operation at the time of single color mode is explained. The image formation unit of a predetermined color moves to the image formation position 21 first at the time of single color mode. Next, transfer to the predetermined image formation and the intermediate transfer belt 3 of a

color was performed like the front, and it transferred [after transfer] continuously this time in the paper sent from the sheet paper cassette 40 by the 3rd following transfer roller 12 as it is, and was established as it is.

[0140]With the electrophotography device of drawing 2, the result of having performed picture **** is shown in (Table 7).

[0141]

[Table 7]

	画像濃度(ID)		カブリ	高温下放置 でのカブリ	転写効率 (%)
	初期	テスト後			
A-13	1.32	1.30	○	○	92.5
A-14	1.40	1.40	○	○	94.8
A-15	1.35	1.34	○	○	93.5
A-16	1.34	1.33	○	○	91.9
A-17	1.16	1.03	×	×	80.3
A-18	1.34	1.30	○	○	91.9
A-19	1.34	1.30	○	○	90.9
A-20	1.08	0.90	×	×	78.5
A-21	1.44	1.42	○	○	93.9
A-22	1.35	1.33	○	○	92.9

[0142]When this electrophotography device performs picture **** using the toner manufactured as mentioned above, there are not disorder of a horizontal line, spilling of a toner, a middle omission of a character, etc., and a solid black image is uniform, The picture also reproducing 16 streaks/mm of very high resolution high definition was acquired, and the with an image concentration [of 1.3 or more] high-concentration picture was acquired. The ground fogging of the nonimage area was not generated, either. Also in the long-term torture test of 10,000 sheets, mobility and the characteristic in which change was stabilized few as for image concentration were shown. Homogeneity when the whole surface solid picture at the time of development was taken was also good. A development memory is not generated, either. Also in transfer, the middle omission was a level which is satisfactory practically, and transfer efficiency was 90%. Filming of the toner to a photo conductor and an intermediate transfer belt was also a level which is satisfactory practically. The poor scrape of cleaning of an intermediate transfer belt had not been generated. Most of disorder or a toner jump of the toner at the time of fixing is not produced. Without using a cleaning blade, in the cleaner process

of performing recovery in development as it is, it could collect smoothly and the history of the previous image did not remain the remaining toner at the time of transfer. However, filming and the transfer middle omission of the photo conductor occurred, and A-17 and A-20 toner also generated many fogging. Filming of an intermediate transfer belt and the poor scrape of cleaning were generated. When the whole surface solid picture at the time of development was taken, the blur arose in the latter half part. The toner jump occurred at the time of fixing.

[0143]Next, the non-offsetting sex test was done on the OHP sheet in (Table 8) with the anchorage device using the belt with which process speed does not apply 100 mm/s and oil for the solid picture more than coating weight 0.4 g/cm². It was not generated by the jam of OHP in a fixation nip part. In the whole surface solid green picture of the regular paper, offset did not generate the 122000th sheet at all. Oil is not applied with silicon or the fixing belts of a fluorine system, and, as for a hair side of belt side deterioration phenomenon, ** is not seen, either.

[0144]The offset nature in the elevated temperature was estimated as transmissivity. Process speed was 100 mm/s, transmissivity is the spectrophotometer U-3200 (Hitachi) at 160 **, and the transmissivity of 700-nm light was measured. The result of fixability, offset-proof nature, and preservation stability is shown.

[0145]

[Table 8]

	透過率 (%)	高温オフセット
A-13	90.5	200℃まで未発生
A-14	94.3	195℃まで未発生
A-15	93.5	190℃まで未発生
A-16	92.7	190℃まで未発生
A-17	72.5	160℃まで未発生
A-18	93.7	190℃まで未発生
A-19	91.3	195℃まで未発生
A-20	88.3	160℃まで未発生
A-21	93.0	195℃まで未発生
A-22	93.4	195℃まで未発生

[0146]Good fixability was shown in the fixing roller with which OHP translucency shows not less than 80%, and a non-offsetting temperature range does not use 40-60K, and oil, either. Most condensation was not seen in 50 ** and the preservation stability of 24 hours.

[0147]

[Effect of the Invention]As mentioned above, according to this invention, neither the thermal melting arrival of a toner nor condensation is produced, but fogging under the image concentration fall by fault electrification by long-term continuous use and low-humidity/temperature can be prevented, it has uniform charged distribution, and it becomes possible to continue outputting the picture characteristic stable even if it used it over a long period of time.

[0148]Even if it uses it for the one-ingredient developing-negatives method of a contact process, neither the thermal melting arrival of a toner nor condensation is produced, but fogging under the image concentration fall by fault electrification by long-term continuous use and low-humidity/temperature can be prevented, it has uniform charged distribution, and it becomes possible to continue outputting the picture characteristic stable even if it used it over a long period of time.

[0149]The middle omission at the time of transfer and spilling are prevented with a conductive elastic roller and the electrophotography method using an intermediate transfer body, and it becomes possible to acquire high transfer efficiency. Also in the long-term use under highly humid, filming of a photo conductor and an intermediate transfer body can be prevented. The cleaning nature of an intermediate transfer body can be improved. Also in the cleaning process which does not use a cleaning blade, transfer residual toners can be collected smoothly, and the history of a previous image can be prevented from remaining.

[0150]Offset nature can be prevented, while oil is not applied with silicon or the fixing belts of a fluorine system but ** also maintains high OHP translucency. Good un-offsetting nature can be maintained without producing a hair side of belt side deterioration phenomenon, even if it uses it over a long period of time.

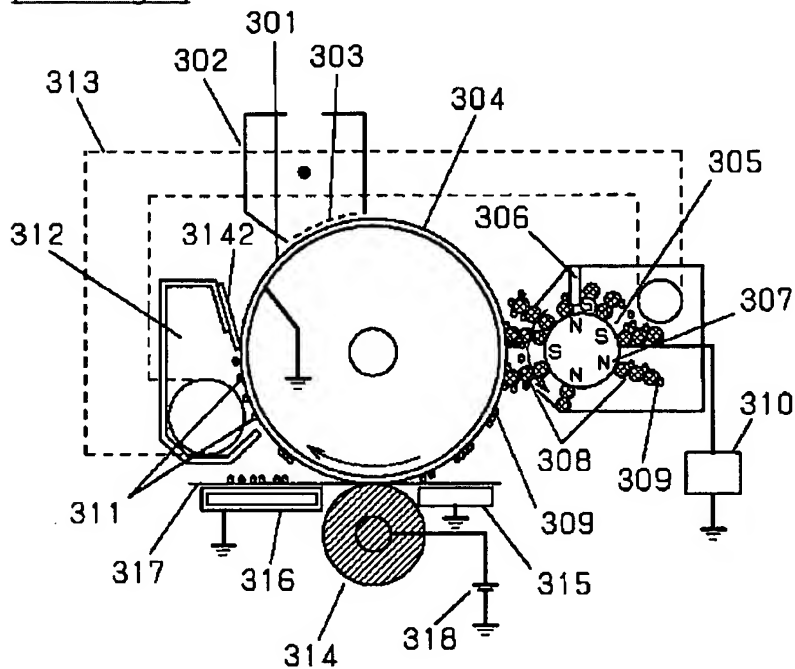
[Translation done.]

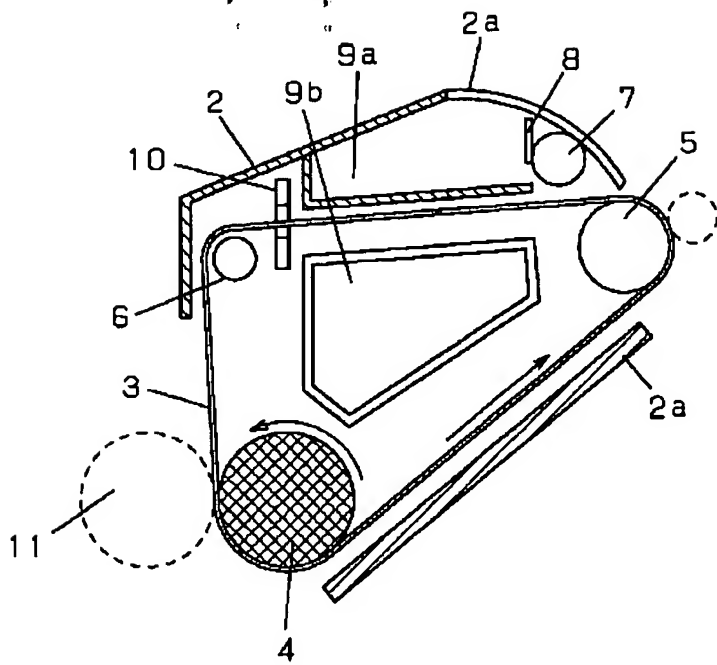
*** NOTICES ***

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

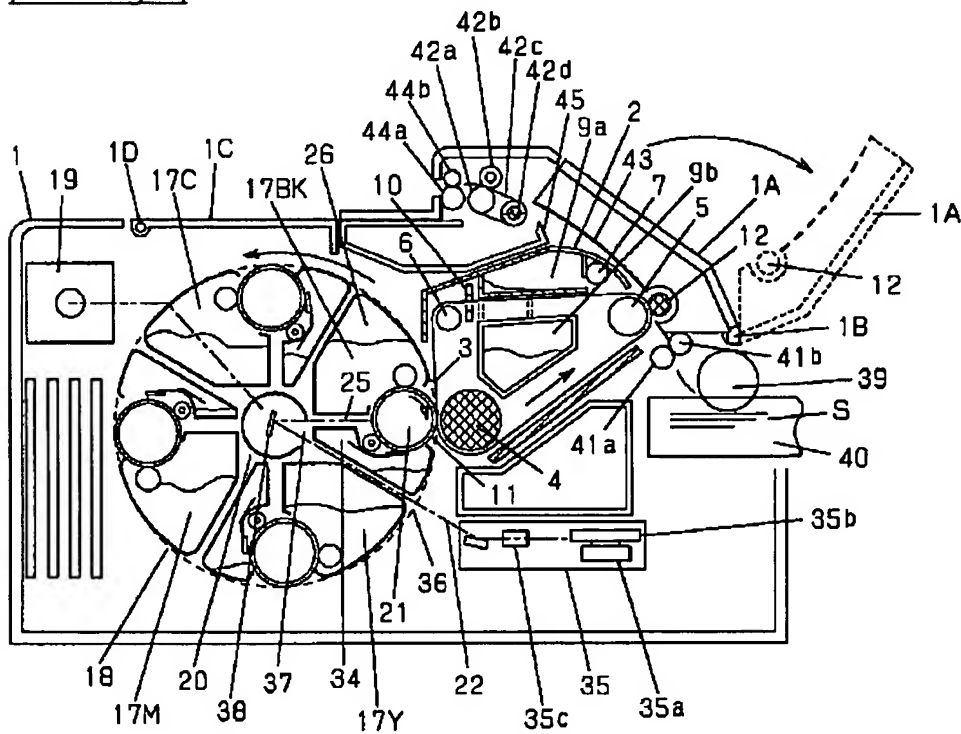
- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DRAWINGS

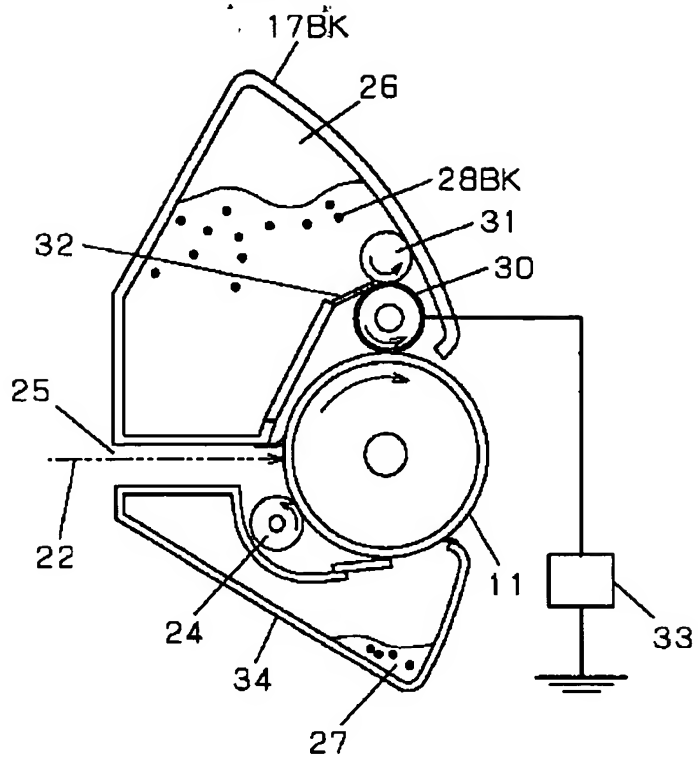
[Drawing 1][Drawing 3]



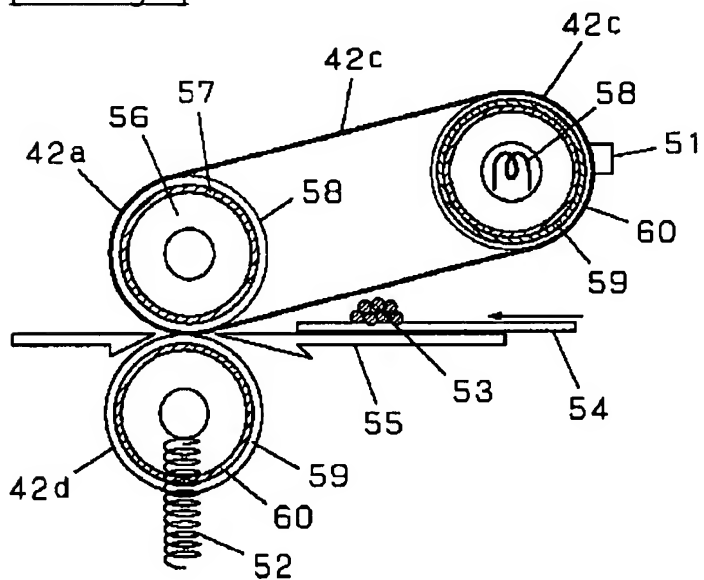
[Drawing 2]



[Drawing 4]



[Drawing 5]



[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-123033

(P2002-123033A)

(43)公開日 平成14年4月26日(2002.4.26)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード*(参考)
G 0 3 G 9/08	3 6 5	G 0 3 G 9/08	3 6 5 2 H 0 0 5
9/087			3 3 1

審査請求 未請求 請求項の数9 O L (全 17 頁)

(21)出願番号 特願2000-311579(P2000-311579)

(22)出願日 平成12年10月12日(2000.10.12)

(71)出願人 000005821

松下電器産業株式会社

大阪府門真市大字門真1006番地

(72)発明者 福本 浩一

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(72)発明者 新ヶ江 龍一

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(74)代理人 100097445

弁理士 岩橋 文雄 (外2名)

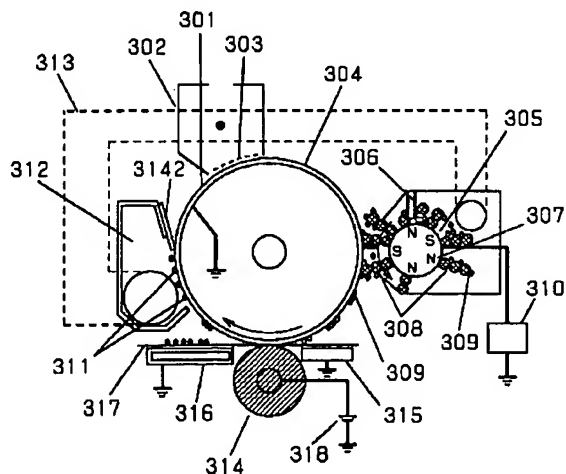
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 トナー及び電子写真装置

(57)【要約】

【課題】 トナーの熱融着や凝集を生じず、長期連続使用での過帯電による画像濃度低下、低温低湿下でのカブリを防止することができるトナーを提供する。

【解決手段】 結晶化度10%以下のフルオロオレフィン系単量体とビニルエテル系単量体との共重合体、テトラフルオロエチレン単量体とヘキサフルオロプロピレン単量体とモノ又はジフルオロエチレン単量体とを共重合して得られるフッ素含有重合体フッ素樹脂系化合物を添加する構成。



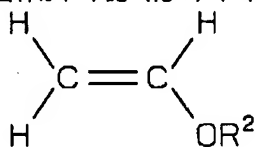
【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも結着樹脂と、着色剤と、フルオロオレフィン系単量体とビニルエーテル系単量体との共重合体からなるフッ素含有重合体とから構成されることを特徴とするトナー。

【請求項2】 少なくとも結着樹脂、着色剤と、テトラフルオロエチレン単量体とヘキサフルオロプロピレン単量体とモノ又はジフルオロエチレン単量体とを共重合して得られるフッ素含有重合体とからなることを特徴とするトナー。

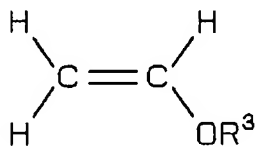
【請求項3】 フッ素含有重合体におけるヘキサフルオロプロピレン単量体の重量割合が30%以上である請求項2記載のトナー。

【請求項4】 フッ素含有重合体が、下記(化1)、下記



(式中の R^2 は1～15のヒドロキシルアルキル基を示す)

【化3】



(式中の R^3 は1～15のカルボキシルアルキル基を示す)

【請求項5】 フッ素含有重合体の結晶化度が10%以下であることを特徴とする請求項1、2いずれか記載のトナー。

【請求項6】 フッ素含有重合体のGPC分子量分布において、 $1 \times 10^4 \sim 1 \times 10^5$ の範囲に少なくとも分子量極大ピークを有することを特徴とする請求項1、2いずれか記載のトナー。

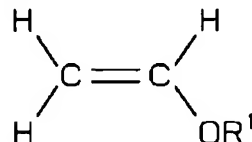
【請求項7】 フッ素含有重合体のGPCによる数平均分子量を M_n 、重量平均分子量を M_w 、Z平均分子量を M_z とすると、 M_w が1万～10万、 M_z が3万～20万、 M_w/M_n が1.5～1.5、 M_z/M_w が1.1～1.10の範囲にあることを特徴とする請求項1、2いずれか記載のトナー。

【請求項8】 結着樹脂が少なくともエーテル化ジフェノール類、芳香族及び/又はジカルボン酸との縮重合により作成されるポリエステル樹脂に、イソシアナート類の存在下にウレタン鎖伸長反応により得られるウレタン鎖伸長ポリエステル樹脂であることを特徴とする請求項1、2いずれか記載のトナー。

【請求項9】 請求項1～8のいずれかに記載のトナーを用い、画像形成を行うことを特徴とする電子写真装置。

(化2)又は下記(化3)で示される単量体のうちの1種または2種以上のビニルエーテル系単量体とフルオロオレフィン系単量体とを共重合させることにより得られることを特徴とする請求項1記載のトナー。

【化1】



(式中の R^1 は1～15のアルキル基を示す)

【化2】

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は複写機、レーザービームプリンタ、ファクシミリ(FAX)、カラー複写機、カラープリンタやカラーFAXに用いられるトナーに関するものである。

【0002】

【従来の技術】 電子写真プロセスを説明する。まず感光体に潜像(表面電位の高低)が形成されると感光体は予め帯電された着色粉体であるトナー(直径が $3 \mu\text{m} \sim 12 \mu\text{m}$ 程度)によって可視像化される。トナーは感光体の表面電位の高低に従って感光体表面に付着し複写用紙に電気的に転写される。すなわち、トナーは予め正または負に帯電しており複写用紙の背面からトナー極性と反対の極性の電荷を付与して電気的に吸引する。転写方法としては、従来から用いられているコロナ放電器を使用するもの、また、近年ではオゾン発生量の低減を狙って導電性ローラを感光体に直接押圧した転写方法が実用化されている。転写時には感光体上の全てのトナーが複写用紙に移るのではなく、一部は感光体上に残留する。この残留トナーはクリーニング部でクリーニングブレード

などで掻き落とされ廃トナーとなる。そして複写用紙に転写されたトナーは、定着の工程で、熱や圧力により、紙に固定される。

【0003】電子写真プロセスに使用される静電荷現像用のトナーは一般的に樹脂成分、顔料もしくは染料からなる着色成分および電荷制御剤、更に必要に応じて離型剤などの添加成分によって構成されている。樹脂成分として天然または合成樹脂が単独あるいは適時混合して使用される。

【0004】そして、上記添加剤を適当な割合で予備混合し、熱によって熔融混練し、気流式衝突板方式等により微粉砕し、さらに必要に応じて微粉分級されてトナー母体が得られる。この得られたトナー母体に外添剤を外添処理してトナーが完成する。一成分現像では、トナーのみで構成されるが、トナーと磁性粒子からなるキャリアと混合することによって2成分現像剤が得られる。

【0005】電荷制御剤はトナーの帯電性をコントロールするために添加されている。公知の材料としては特開昭59-78361号公報にアゾ系の金属錯体塩染料化合物、特開昭9-204071号公報にはアゾ系鉄錯体化合物、特開平3-1162号公報にはフッ素化した無色のアンモニウム化合物、特開平2-221967号公報、特開平7-84409号公報、特開平11-174737号公報には有機ホウ素化合物、ベンジル酸誘導体の金属塩、特開昭53-127726号公報、特開昭55-42752号公報特開平7-271097号公報にサリチル酸誘導体の金属塩を添加するトナーが開示されている。

【0006】近年、環境問題の立場から、これらの電荷制御剤にクロム等の重金属を含まない化合物を電荷制御剤として使用する必要性が求められている。

【0007】また、これらの化合物の多くは、有色であるために顔料剤であるトナーの色味にも影響を与える。特にカラートナーにおいては、色再現性を得るために無色に近い電荷制御剤を使用する必要があるが、クロム等を含む有色の電荷制御剤と比べて帯電能力が十分に得られていない。

【0008】そこで、重金属を含まない電荷制御剤について開示されている。特開平7-175269号公報には、重金属を含まない電荷制御剤として、カリックスアレーン等の電荷制御剤が開示されている。また、特開平5-333584号公報、特開平5-188632号公報、特開平6-214427号公報、特開平6-35223号公報、特開平10-48889号公報には、重金属を含まず無色のフッ素樹脂を添加して画像の安定性が向上すると開示されている。

【0009】特開平5-333584号公報では、パーフルオロオクチルメタクリレートなどの有機フッ素化合物で変性されたポリプロピレンなどのフッ素変性ポリオレフィン系樹脂を含む構成により定着性が向上する

内容が開示されている。特開平5-188632号公報では、軟化点が80～140℃、フッ素を含有する低分子量ポリオレフィン、低分子量オレフィンとポリテトラフルオロエチレンとの熔融混合物を配合することにより定着時の非オフセット性が向上する内容が開示されている。また特開平10-48889号公報にはフッ素系三元共重合体及び非フッ素系重合体の混合物よりなる結着剤が開示されており、定着性向上に効果がある内容が記載されている。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】上記の無色あるいは重金属を含まない電荷制御剤では、重金属を含んでいる電荷制御剤に比べて帯電能力が小さく、良好な画質を維持するのに困難である。また、結着樹脂との相溶性が悪く、分散不良によるカブリ、廃トナー増加などの現象が見られる。

【0011】また、地球環境保護の観点から、転写後に感光体上に残留しクリーニング手段によって回収された廃トナーを再度現像工程でリサイクルするのが好ましい。しかしながら、廃トナーを再度現像でリサイクルする際、電荷制御剤の帯電能力が不十分であったり、電荷制御剤や離型剤が分散不良であると、特に分散が低下した粒子が廃トナーとなる傾向が強く、それが現像器内の新しいトナーが混合すると帯電量分布が不均一になり、逆極性トナーが増加して、複写画像の品質が低下する。また感光体へのフィルミングが助長され、寿命低下の要因となる。

【0012】また定着プロセスにおいては、カラー画像ではカラートナーを熔融混色させ透光性を上げる必要がある。トナーの熔融不良が起こるとトナー画像表面又は内部に於いて光の散乱が生じて、トナー色素本来の色調が損なわれると共に重なった部分では下層まで光が入射せず、色再現性が低下する。従って、トナーには完全熔融特性を有し、色調を妨げないような透光性を有することが必要条件である。特にOHP用紙での光透過性がカラーでのプレゼンテーション機会の増加で、その必要はより大きくなっている。

【0013】しかし光透過性発現のためシャープメルトの熔融特性を有する樹脂構成では、耐オフセット性が低下し、定着ローラ表面に付着してオフセットが生じる定着ローラに多量のオイル等を塗布しなければならず、取扱や、機器の構成が複雑になる。そのためオイルを必要としないオイルレスのカラー定着構成が要求される。そこで、ポリプロピレンやポリエチレン、低分子量オレフィンとポリテトラフルオロエチレンとの熔融混合物やフッ素変性ポリオレフィン系樹脂等のフッ素樹脂系化合物等の離型剤を結着樹脂に添加することによりオフセット性を向上させる試みがなされている。しかしポリプロピレン等は樹脂中での分散性が良くなく透過性を阻害する。また、フッ素樹脂系の化合物は無色であっても透明

性が低い。例えばポリテトラフルオロエチレンやそのブロック共重合体では、結晶化度が50～80%と高いため、無色であるものの透明ではない。そのために、トナーに添加すると光沢のないくすんだ画像になる。そのために、オーバーヘッドプロジェクターシートに印写すると光を反射して十分に透過しないため、鮮明なカラー画像を得ることができない。

【0014】また、カラー電子写真方法における中間転写方式は、複雑な光学系を必要とせず、また葉書や厚紙などの腰の強い用紙にも使用でき、また中間転写ベルトを使用するとフレキシブルなため、転写ドラム方式、連続転写方式に比べて、装置自体の小型化を可能に出来るメリットがある。トナーは転写時に全て転写されるのが理想であるが、一部転写残りが生じる。いわゆる転写効率は100%でなく、一般的には75～90%程度である。この転写残りのトナーは感光体クリーニングの工程でクリーニングブレード等で掻き落とされて廃トナーとなる。

【0015】中間転写体を使用する構成では、トナーは感光体から中間転写体へ、さらに中間転写体から受像紙へと、少なくとも2回以上の転写工程を経ることになる。通常の1回転写の複写機では、例えば85%の転写効率があっても、2回の転写により、転写効率は72%にまで低下する。さらに1回転写で75%の転写効率であるものは56%と約半分のトナーが廃トナーとなってしまい、トナーのコストアップや、廃トナーボックスの容積をより大きなものとせねばならず、これでは装置の小型化が出来ない。転写効率の低下は離型剤の分散不良による逆極性の地かぶりや転写抜けが要因と考えられる。

【0016】またカラー現像の場合は、中間転写体上で4色のトナー画像を重ねるためトナー層が厚くなり、トナー層がない、あるいは、薄いところとの圧力差が生じやすい。このため、トナーの凝集効果によって画像の一部が転写されずに穴となる「中抜け」現象が発生し易い。さらに、中間転写体に残留したトナーのクリーニングを確実に行うために、中間転写体にトナーの離型効果の高い材料を用いると、中抜けが生じやすく、画像の品位を著しく低下させてしまう。さらに、文字やラインなどではエッジ現象となっており、トナーがより多くの、加圧によるトナー同士の凝集を起こし、中抜けがより悪化する。特に高温高湿の環境下でより顕著に現れる。

【0017】このようにトナーは、上記した課題に対し、総合的に満足するものでなければならない。

【0018】本発明は上記問題点を鑑み、均一な帯電分布を有し、画像の長期安定化を図れるトナー及び電子写真装置を提供することを目的とする。

【0019】廃トナーをリサイクルしても現像剤の帯電量、流動性の低下がなく、凝集物を生じず、長寿命化が

図られ、リサイクル現像を可能とし、地球環境汚染防止と資源の再活用を可能にするトナー及び電子写真装置を提供することを目的とする。

【0020】一成分現像法に使用しても現像ローラに縦筋が生じず、層規制ブレードや現像ローラにトナーの熱融着や凝集を生じず、また、高機能な結着樹脂を使用しても、樹脂特性を劣化させることなく添加剤の分散性を向上させ安定した現像性を維持出来るトナー及び電子写真装置を提供することを目的とする。

【0021】また、中間転写体を用いた電子写真方法で転写時の中抜けや飛び散りを防止し、高転写効率を得られ、中間転写体等へのフィルミングを回避し、クリーニングローラでのクリーニング不良を防止できるトナー及び電子写真装置を提供することを目的とする。

【0022】また、オイル塗布しないオイルレス定着で高透光性、カラー画像での高光沢性を発現するトナー及び電子写真装置を提供することを目的とする。

【0023】

【課題を解決するための手段】上記課題に鑑み本発明に係るトナーの構成は、少なくとも結着樹脂と、着色剤と、フルオロオレフィン系単量体とビニルエーテル系単量体との共重合体からなるフッ素含有重合体とから構成されるトナーである。

【0024】また、本発明に係るトナーの構成は、少なくとも結着樹脂、着色剤と、テトラフルオロエチレン単量体とヘキサフルオロプロピレン単量体とモノ又はジフルオロエチレン単量体とを共重合して得られるフッ素含有重合体からなるトナーである。

【0025】

【発明の実施の形態】本発明の実施の形態について、以下詳細に説明する。

【0026】トナーを構成するフッ素含有重合体としては、フルオロオレフィン系単量体とビニルエーテル系単量体との共重合体からなる成分である。ここでフルオロオレフィン単量体の含有割合が30～70%のものが好ましい。フルオロオレフィン単量体の割合が30%より小さいと、帯電安定性や離型性や環境安定性等の効果が得られない。含有割合が70%より大きくなると、フルオロオレフィン系単量体としての性質が大きくなるために、ポリテトラフルオロエチレンの様な従来用いられてきたフッ素含有重合体と同様に、結着樹脂との相溶性が損なわれ分散性が悪化する。

【0027】フルオロオレフィン単量体としては、テトラフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレン、トリフルオロエチレン、フッ化ビニリデン、ヘキサフルオロプロピレン、ペンタフルオロプロピレンなどが例示される。ビニルエーテル単量体としては、ビニルエーテル、アルキルビニルエーテル、アリールビニルエーテル、ヒドロキシアルキルビニルエーテル、ヒドロキシアリールビニルエーテル、カルボキシアルキルビニルエー

テル、等が例示される。中でもフルオロエチレン単量体との共重合性と結着樹脂および着色剤との相溶性の観点から、炭素数が1~15の直鎖状、分岐状、環状のアルキルビニルエーテル、ヒドロキシアリルビニルエーテル、カルボキシアリルビニルエーテル、およびアリールビニルエーテル、ヒドロキシアリールビニルエーテルが好ましい。

【0028】本形態に係るトナーに用いられているフッ素含有重合体は、溶剤に可溶性樹脂であり、フッ素樹脂の帯電性や離型性等の特徴を損なわずに、フルオロエチレン系単量体に対して導入するビニルエーテル系単量体の種類を変えることにより、高い透明性及び結着樹脂に対する高い相溶性、良好な顔料分散性が得られるものである。結着樹脂との相溶性を上げるためには、アルキル基やアリール基等の官能基を持った単量体を導入することが好適に用いられる。また顔料等の分散性を上げるためにはヒドロキシアリル基やヒドロキシアリール基、カルボキシアリル基やカルボキシアリール基等の官能基を持った単量体を導入することが好適に用いられる。そのために、従来のフッ素含有重合体には見られなかった結着樹脂との相溶性、および着色剤等の他のトナー構成材料との分散性に優れた材料として作用する。

【0029】このときのフッ素含有重合体は結着樹脂100重量部に対し、1~10重量部添加することが好ましい。より好ましくは1~8重量部、さらに好ましくは2~6重量部である。1重量部より少ないと帯電量の向上が望めず、また定着時の非オフセット性が悪化する。10重量部より多くなると、顔料の分散性を阻害し画質が低下する。

【0030】さらに好ましい形態としては、テトラフルオロエチレン単量体とヘキサフルオロプロピレン単量体とモノ又はジフルオロエチレン単量体とを共重合して得られるフッ素含有重合体を必須構成成分とする。これらは、ヘキサフルオロプロピレン単量体を配合することにより、結着樹脂との相溶性、顔料分散性を向上させているものである。ポリテトラフルオロエチレンのような、構造上直線的で結晶性の高い重合体よりも、結晶化度を低くすることができる。

【0031】このときテトラフルオロエチレン単量体とヘキサフルオロプロピレン単量体とモノ又はジフルオロエチレン単量体とのフッ素含有重合体においてヘキサフルオロプロピレン単量体を重量割合で30%以上配合することにより、結着樹脂との相溶性、顔料分散性を向上させ、結晶化度を10%以下とできる。これにより、モノクロトナーだけではなく、光沢のある透光性に優れた画像を供給するカラートナーの材料ともなり得る。重量割合で30%より小さくなると、透明性が低下し、帯電能力が低下し、長期使用時に廃トナー量の増大傾向となる。

【0032】フッ素含有重合体のGPCによる数平均分

子量をMn、重量平均分子量をMw、Z平均分子量をMzとすると、Mwが1万~10万、Mzが3万~20万、Mw/Mnが1.5~15、Mz/Mwが1.1~10の範囲にあることが好ましい。より好ましくはMwが2万~8万、Mzが4万~10万、Mw/Mnが1.5~10、Mz/Mwが1.1~5、さらに好ましくはMwが3万~6万、Mzが4万~8万、Mw/Mnが2~5、Mz/Mwが1.5~3の範囲である。

【0033】Mwが1万、Mzが3万、Mw/Mnが1.5、Mz/Mwが1.1より小さいときは、中間転写体上に残留するトナーをクリーニングする際にローラへのフィルミングが生じやすくなる。また現像において長期使用時に層規制ブレードに融着を生じ、縦筋等の画像劣化が生じる。

【0034】Mwが10万、Mzが20万、Mw/Mnが15、Mz/Mwが10より大きいときは、樹脂との分散状態が不良となり、帯電量分布が不均一となり、転写特性の低下、廃トナーリサイクル時の帯電低下による地カブリの増大が生じる。また定着時に非オフセット性の効果が低下し、カラートナーとして使用した場合に透光性の低下を生じる。

【0035】さらにGPC分子量分布において $1 \times 10^4 \sim 1 \times 10^5$ の範囲に少なくとも分子量極大ピークを有することが好ましい。より好ましくは、 $2 \times 10^4 \sim 8 \times 10^4$ の範囲に少なくとも分子量極大ピークを有することである。分子量極大ピークが 1×10^4 よりも小さくなると、中間転写体上に残留するトナーをクリーニングする際にローラへのフィルミングが生じやすくなる。また現像において長期使用時に層規制ブレードに融着を生じ、縦筋等の画像劣化が生じる。分子量極大ピークが 1×10^5 よりも大きくなると、樹脂との分散状態が不良となり、帯電量分布が不均一となり、転写特性の低下、廃トナーリサイクル時の帯電低下による地カブリの増大が生じる。また定着時に非オフセット性の効果が低下し、カラートナーとして使用した場合に透光性の低下を生じる。

【0036】Tgは5~65℃が好ましい。より好ましくは30~63℃、さらに好ましくは30~60℃である。Tgが5℃より小さいと、トナーの保存安定性が低下し、65℃より上であると定着時の非オフセット性が低下する。

【0037】さらにフッ素含有重合体の結晶化度は10%以下とすることが好ましい。10%より大きくなると透明性が低下し、樹脂中の分散性が悪化する。

【0038】結晶性を10%以下とすることにより、フッ素含有重合体透明性が良好し、カラートナー用の添加剤として有効となる。フッ素重合体の高離型性により、定着オイルを使用しないオイルレス定着用の離型剤として作用し、同時に高透光性を有するため、良好な色再現性を示す。さらには結着樹脂との良好な分散状態を有

し、速い帯電上がり性を有し、長期使用しても安定した帯電特性を示す。つまり従来なら電荷制御剤と離型剤を別々の材料を添加してきたが、この結晶化度を規定したフッ素含有重合体は電荷制御機能のみならず、離型機能としても有効に作用する。従って、内添加剤の総量を減量でき、トナーの材料コスト低減につながる。

【0039】また廃トナーリサイクルプロセスに使用してもカブリの増加がなく、高濃度の画像濃度を維持することが出来る。フッ素含有重合体は耐熱性、環境安定性において優れた特性を示すように、高温高湿下においても、帯電量の低下が少なく、画質の悪化を生じることがない。

【0040】結晶化度は樹脂の結晶性を表す指標としてよく使用され、X線回折法を用いて、非晶部の散乱ピークと結晶部の回折ピークの面積比から算出する。現在、一般にエンジニアリングプラスチックとして使用されているフッ素樹脂系の化合物は、ポリテトラフルオロエチレンやそのブロック共重合体などが挙げられる。ポリテトラフルオロエチレンはテトラフルオロエチレンが直線状に重合した規則正しい重合体である。そのために、ポリテトラフルオロエチレンやポリテトラフルオロエチレン単位をもったそのブロック共重合体は結晶性が高く、結晶化度も大きなものになる。しかし、テトラフルオロエチレン単量体に対して、立体的に嵩の大きい分子を不規則な配列で重合することによって、結晶化度を小さくすることができる。重合の形態としては、二元系交互または三元系などの複元系などがある。この手法としては、テトラフルオロエチレンなど汎用のフッ素樹脂系化合物の単量体に対して、立体的に嵩の大きい分子としてビニルエーテル系単量体などを交互に重合させることで結晶性を低くすることができる。

【0041】本形態に好適に使用される結着樹脂は、アルコール成分とカルボン酸、カルボン酸エステル及びカルボン酸無水物等のカルボン酸成分との重縮合によって得られるポリエステル樹脂が好適に使用される。

【0042】2価カルボン酸又は低級アルキルエステルとしては、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸などの脂肪族二塩基酸、マレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸などの脂肪族不飽和二塩基酸、及び無水フタル酸、フタル酸、テレフタル酸、イソフタル酸などの芳香族二塩基酸、及びこれらのメチルエステル、エチルエステル等を例示することが出来る。この中でコハク酸、フタル酸、テレフタル酸、イソフタル酸等の芳香族二塩基酸及びそれらの低級アルキルエステルが好ましい。コハク酸とテレフタル酸、若しくはフタル酸とテレフタル酸とを組合わせた使用が好ましい。

【0043】3価以上のカルボン酸成分としては1, 2, 4-ベンゼントリカルボン酸、1, 2, 5-ベンゼントリカルボン酸、1, 2, 4-シクロヘキサントリカ

ルボン酸、2, 5, 7-ナフタレントリカルボン酸、1, 2, 4-ナフタレントリカルボン酸、1, 2, 4-ブタントリカルボン酸、1, 2, 5-ヘキサトリカルボン酸、1, 3-ジカルボキシル-2-メチル-2-メチレンカルボキプロパン、テトラ(メチレンカルボキシル)メタン、1, 2, 7, 8-オクタンテトラカルボン酸、ピロメリット酸、エンボール三量体酸及びこれらの酸無水物、アルキル(炭素数1~12)エステル等が挙げられる。

【0044】2価アルコールとしては、エチレングリコール、1, 2-プロピレングリコール、1, 3-プロピレングリコール、1, 3-ブチレングリコール、1, 4-ブチレングリコール、1, 6-ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、ビスフェノールAエチレンオキシド付加物、ビスフェノールAプロピレンオキシド付加物、などのジオール、グリセリン、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタンなどのトリオール、及びそれらの混合物を例示することが出来る。この中でネオペンチルグリコール、トリメチロールプロパン、ビスフェノールAエチレンオキシド付加物、ビスフェノールAプロピレンオキシド付加物が好ましい。

【0045】3価以上のアルコール成分としては、ソルビトール、1, 2, 3, 6-ヘキサントロール、1, 4-ソルピタン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、トリペンタエリスリトール、1, 2, 4-ブタントリオール、1, 2, 5-ペンタントリオール、グリセロール、2-メチルプロパントリオール、2-メチル-1, 2, 4-ブタントリオール、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、1, 3, 5-トリヒドロキシメチルベンゼン等が挙げられる。

【0046】重合は公知の重縮合、溶液重縮合等を用いることが出来る。これによって耐塩ビマツト性やカラートナーの色材の色を損なうことなく、良好なトナーを得ることができる。

【0047】多価カルボン酸と多価アルコールの使用割合は通常、カルボキシル基数に対する水酸基数の割合(OH/COOH)で0.8~1.4が一般的である。

【0048】また、エーテル化ジフェノール類、芳香族及び/又はジカルボン酸との縮重合により作成されるポリエステル樹脂に、イソシアナート類の存在下にウレタン鎖伸長反応させ、ウレタン鎖伸長ポリエステル樹脂を結着樹脂の一部または全部として用いることでより高特性が得られる。ウレタン鎖伸長ポリエステル樹脂は高粘弾性として耐オフセット性を有効に機能する材料である。この樹脂とフッ素重合体をトナーとして組合わせて使用することにより、長期使用時のトナーの帯電安定性がより向上し、トナーの寿命が延びる。樹脂とのもつ耐久性とフッ素重合体のもつ帯電性が良好に結びついたものと思われる。

【0049】用いられるイソシアナート化合物としてはヘキサメチレンジイソシアナート、イソホロンジイソシアナート、トリレンジイソシアナート、ジフェニルメタレンジイソシアナート、キシリレンジイソシアナート、テトラメチルキシリレンジイソシアナート等が挙げられる。

【0050】ウレタン変性ポリエステル樹脂はポリエステル樹脂単独、またはポリエステル樹脂を含む溶液にポリイソシアナートを、温度50～150℃において一括または分割して投入し、同温度で数時間反応させることにより得られる。

【0051】用いられるイソシアナート化合物の量は、ウレタン変性前のポリエステル樹脂の水酸基1モル当量あたり0.3～0.99モル当量が好ましい。より好ましくは0.5～0.95モル当量が好ましい。0.3未満となると耐オフセット性が低下する。0.99以上となると粘度上昇が著しく攪拌が困難になる場合がある。

【0052】結着樹脂として使用するポリエステル樹脂の重量平均分子量 M_w が10000～40万、重量平均分子量 M_w と数平均分子量 M_n の比 M_w/M_n を W_m とすると、 W_m が3～100、Z平均分子量 M_z と数平均分子量 M_n の比 M_z/M_n を W_z とすると、 W_z が10～2000、高化式フローテスタによる1/2法による熔融温度（以下軟化点）が80～150℃、流出開始温度は80～120℃、樹脂のガラス転移点が45～65℃の範囲であるポリエステル樹脂を成分とすることが好ましい。

【0053】Z平均分子量は最もよく高分子量側のテリング部における分子量の大きさと量を表し、混練時の内添剤の分散性、定着性、耐オフセット性に大きな影響を与える。 M_z が大きいほど樹脂強度が増大し、熱熔融混練時の粘度が増大して、分散性が著しく向上する。カブリ、トナー飛散を抑えることが出来るとともに、高温低湿下、高温下での環境変動を抑制できる効果が得られる。 M_z/M_n が大ききことは、超高分子量領域まで幅広く広がっているものである。

【0054】好ましくは M_w が11000～30万、 W_m が3～30、 W_z が10～500、軟化点が90～150℃、流出開始温度は85～115℃、ガラス転移点が52～65℃の範囲であるポリエステル樹脂を成分とすることが好ましい。

【0055】より好ましくは M_w が12000～10万、 W_m が3～10、 W_z が10～100、軟化点が90～140℃、流出開始温度は85～110℃、ガラス転移点が53～59℃の範囲であるポリエステル樹脂を成分とすることが好ましい。

【0056】結着樹脂の M_w が10000より小さく、 W_m が3より小さく、 W_z が10より小さく、軟化点が80℃より小さく、流出開始温度が80℃より小さく、ガラス転移点が45℃より小さくとなると、混練時の分

散性が低下し、カブリの増加や耐久性の悪化を招く。また混練時の混練ストレスが充分にかからず、分子量を適正值に維持できなくなる。定着助剤の分散性が低下し耐オフセット性、高温保存性の悪化、さらには中間転写体でのクリーニング不良、感光体へのフィルミングが発生する。

【0057】結着樹脂の M_w が40万より大きく、 W_m が100より大きく、 W_z が2000より大きく、軟化点が150℃より大きく、流出開始温度120℃ガラス転移点が65℃より大きくなると、機械の処理中の負荷が過大となり生産性の極端な低下や、カラー画像での透光性の低下や定着強度の低下につながる。

【0058】本形態のトナーにはスチレンアクリル共重合体樹脂も好適に使用される。各種ビニル系モノマーによる単独重合体または共重合体が好ましい。例えば、スチレン、*o*-メチルスチレン、*m*-メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、*p*-エチルスチレン、2,4-ジメチルスチレン、*p*-*n*ブチルスチレン、*p*-*tert*-ブチルスチレン、*p*-*n*-ヘキシルスチレン、*p*-*n*-オクチルスチレン、*p*-*n*-ヘキシルスチレン、*p*-クロロスチレンなどのスチレンのおよびその誘導体があげられ、とくにスチレンが好ましい。

【0059】またアクリル単量体としては、アクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸-2-エチルヘキシル、アクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸フェニル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸ヘキシル、メタクリル酸-2-エチルヘキシル、 β -ヒドロキシアクリル酸エチル、 γ -ヒドロキシアクリル酸プロピル、 α -ヒドロキシアクリル酸ブチル、 β -ヒドロキシメタクリル酸エチル、 γ -アミノアクリル酸プロピル、 γ -N,N-ジエチルアミノアクリル酸プロピル、エチレングリコールジメタクリル酸エステル、テトラエチレングリコールジメタクリル酸エステル等を挙げることができる。本発明の目的に好適なスチレン-アクリル系共重合体としては、スチレン/ブチルアクリレート共重合体であり、特にスチレンを75～85重量%、ブチルアクリレートを15～25重量%含有するものが好適に使用される。

【0060】樹脂及びトナーの分子量は、数種の単分散ポリスチレンを標準サンプルとするゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー（GPC）によって測定された値である。

【0061】装置は、東ソー社製HPLC8120シリーズ、カラムはTSKgel superHM-H4000/H3000/H2000（7.8mm径、150mm×3）、溶離液THF（テトラヒドロフラン）、流量0.6ml/min、試料濃度0.1%、注入量20 μ L、検出器RI、測定温度40℃、測定前処理は試料をTHFに溶解後0.45 μ mのフィルターでろ過しシリカ等の添加剤を除去した樹脂成分を測定する。測定

条件は、対象試料の分子量分布が、数種の単分散ポリスチレン標準試料により得られる検量線における分子量の対数とカウント数が直線となる範囲内に包含される条件である。

【0062】また、結着樹脂の軟化点は、島津製作所のフロースタ（CF T 500）により、 1 cm^3 の試料を昇温速度 $6^\circ\text{C}/\text{分}$ で加熱しながらプランジャーにより $1.96 \times 10^6\text{ N/m}^2$ の荷重を与え、直径 1 mm 、長さ 1 mm のダイから押し出して、このプランジャーのピストンストロークと温度との関係における昇温温度特性との関係から、ピストンストロークが立上がり始める温度が流出開始温度（Tfb）、曲線の最低値と流出終了点の差の $1/2$ を求め、それと曲線の最低値を加えた点の位置における温度を $1/2$ 法における溶融温度（軟化点Tm）となる。

【0063】また樹脂のガラス転移点は示差走査熱量計を用い、 100°C まで昇温し、その温度にて3分間放置した後、降温速度 10 K/min で室温まで冷却したサンプルを、昇温速度 10 K/min で昇温して熱履歴を測定した際に、ガラス転移点以下のベースラインの延長線とピークの立上がり部分からピークの頂点までの間での最大傾斜を示す接線との交点の温度を言う。

【0064】DSCによる吸熱ピークの融点は、島津製作所の示差熱量分析計DSC-50を使用した。 5 K/min で 200°C まで昇温し、5分間保温 10°C まで急冷後、 15 分間放置後 5 K/min で昇温させ、吸熱（融解）ピークから求めた。セルに投入するサンプル量は $10\text{ mg} \pm 2\text{ mg}$ とした。

【0065】また本形態ではトナーの電荷制御の目的で結着樹脂に電荷制御剤を配合する。このときベンジル酸誘導体の金属錯体又はサリチル酸誘導体の金属塩とフッ素重合体とを併用して使用することで帯電の立上がり性を早くでき、かつ長期使用時における帯電の安定化に効果がある。金属はアルカリ金属、亜鉛が好適である。添加量は結着樹脂 100 重量部に対し、 $0.5 \sim 6$ 重量部が好ましい。より好ましくは $1 \sim 4$ 重量部、さらに好ましくは $1 \sim 3$ 重量部である。

【0066】本形態に使用される顔料としては、カーボンブラック、鉄黒、グラファイト、ニグロシン、C. I. ピグメント・イエロー1, 3, 74, 97, 98等のアセト酢酸アリールアミド系モノアゾ黄色顔料、C. I. ピグメント・イエロー12, 13, 14, 17等のアセト酢酸アリールアミド系ジスアゾ黄色顔料、C. I. ソルベントイエロー19, 77, 79、C. I. ディスパーズ・イエロー164、C. I. ピグメント・レッド48, 49:1, 53:1, 57, 57:1, 81, 122, 5等の赤色顔料、C. I. ソルベント・レッド49, 52, 58, 8等の赤色染料、C. I. ピグメント・ブルー15:3等のフタロシアニン及びその誘導体の青色染料が1種又は2種類以上で配合される。

添加量は結着樹脂 100 重量部に対し、 $3 \sim 8$ 重量部が好ましい。

【0067】さらに、トナーの体積平均粒径は $3 \sim 11\text{ }\mu\text{m}$ で、好ましくは $3 \sim 9\text{ }\mu\text{m}$ 、より好ましくは $3 \sim 6\text{ }\mu\text{m}$ である。 $11\text{ }\mu\text{m}$ より大きいと、解像度が低下し高画質が得られず、 $3\text{ }\mu\text{m}$ より小さいと、トナーの凝集が強くなり地力ブリが増大する。

【0068】定着助剤の体積平均粒径は $1 \sim 10\text{ }\mu\text{m}$ で、好ましくは $2 \sim 8\text{ }\mu\text{m}$ 、より好ましくは $2 \sim 5\text{ }\mu\text{m}$ である。

【0069】またトナーの体積粒径分布の変動係数が $15 \sim 35\%$ 、個数粒径分布の変動係数が $20 \sim 40\%$ であることが好ましい。より好ましくは、体積粒径分布の変動係数が $15 \sim 30\%$ 、個数粒径分布の変動係数が $20 \sim 35\%$ 、さらに好ましくは、体積粒径分布の変動係数が $15 \sim 25\%$ 、個数粒径分布の変動係数が $20 \sim 30\%$ である。

【0070】変動係数とはトナーの粒径における標準偏差を平均粒径で割ったものである。コールターカウンタ（コールター社）を使用して測定した粒子径をもとにしたものである。標準偏差は、 n 個の粒子系の測定を行なった時の、各測定値の平均値からの差の2乗を $(n-1)$ で割った値の平方根であらわされる。

【0071】つまり変動係数とは粒度分布の広がり具合を表したもので、体積粒径分布の変動係数が 15% 未満、又は個数粒径分布の変動係数が 20% 未満となると、生産的に困難であり、コストアップの要因となる。体積粒径分布の変動係数が 35% より大、または個数粒径分布の変動係数が 40% より大きくなると、粒度分布がブロードしてしまい、トナーの凝集性が強くなり、感光体へのフィルミングが発生しやすくなる。

【0072】本形態の現像プロセスにおいては、弾性又は剛性の現像ローラ上にゴムやメタル等の弾性ブレード等を一定の圧力により接触させ、トナーの薄層を形成して感光体と接触又は非接触により現像する構成である。一成分現像法としては、ウレタン樹脂からなるスポンジ系の供給ローラとシリコン樹脂又はウレタン樹脂からなる現像ローラを一定の食い込み量により接触させ、供給ローラから現像ローラにトナーを供給し、現像ローラ上に弾性体のゴムや金属ステンレスのドクターブレードを接触して、または金属性のローラを現像ローラとアゲインスト（同方向）に回転接触して、トナーの薄層を形成し、それを感光体と接触または非接触にて直流または交流印可してトナー像を形成する現像法が好適に使用される。

【0073】このとき供給ローラと現像ローラは同方向に回転させ、現像ローラと供給ローラの周速を $1:1 \sim 0.8:0.2$ の割合で現像ローラを速くする構成とする。また現像ローラは感光体表面に $9.8 \times 10^2 \sim 9.8 \times 10^4\text{ (N/m}^2\text{)}$ の圧力で圧接して感光体上の

静電潜像が現像される。また弾性ブレードは $5 \times 10^3 \sim 5 \times 10^5$ (N/m²) の圧力で現像ローラ上に圧接してトナー層が形成される。

【0074】さらに、トナー溜めから供給されるトナーの供給量を現像ローラ上へ搬送する際の現像ローラ上のトナー搬送量を一定量に制御するため、ウレタン樹脂等からなるスポンジ状の供給ローラを、現像ローラに対し一定の食い込み量0.1～1mmで、現像ローラと接触させる構成が取られる。

【0075】トナー溜めから供給されるトナーの供給量を現像ローラ上へ搬送する際の現像ローラ上のトナー搬送量を一定量に制御するため、ウレタン樹脂等からなるスポンジ状の供給ローラを現像ローラと接触させて具備する構成が取られる。これはトナーの搬送量を一定量に規制するために有効な手段である。

【0076】しかし、この構成においては、長期使用していると現像ローラ上での傷や、ブレードに異物の付着により画像上に縦筋が生じる画像不良が発生しやすい。また、長期連続使用中に現像ローラ上のトナーの搬送量が低下したり、べた黒画像を取った場合に画像後半部の濃度が部分的に低下するベタ追従性不良が発生しやすい。

【0077】そこで、本形態のフッ素系重合体をトナーに配合することにより、現像ローラ上の縦筋の発生、ベタ追従性不良、トナーの融着を防止することができることを見出した。

【0078】これは樹脂中での均一分散が可能となり、帯電分布が安定化し供給ローラでのトナーの過帯電を抑えると共に、連続使用時の画像濃度を安定化でき、またべた追従性も良好なものとなる。均一分散によりトナーの流動性が維持でき現像ローラ上でのトナーの搬送状態をスムーズなものとし、搬送状態を常に安定化できる効果がある。特に高湿下での搬送状態の安定化に効果が大い。

【0079】また、本形態において、感光体の表面に形成されたトナー画像を、感光体の表面に無端状の中間転写体の表面を当接させて当該表面にトナー画像を転写させる一次転写プロセスが複数回繰り返し実行される。その後、この一次転写プロセスの繰り返し実行により中間転写体の表面に形成された重複転写トナー画像を複写用紙等の転写材に一括転写させる2次転写プロセスが実行されるよう構成された転写システムを具備する電子写真装置に好適に使用される。この時感光体と中間転写体は $9.8 \times 10^2 \sim 2 \times 10^5$ (N/m²) の圧力で圧接して感光体上のトナーが転写される。また中間転写体表面に形成されたトナー像は中間転写体の表面を転写部材が記録紙を介して $5 \times 10^3 \sim 2 \times 10^5$ (N/m²) 圧力で押圧して記録材上にトナーが転写される。

【0080】このとき、2次転写時に転写材に転写されずに残留するトナーをクリーニング除去することが必要

であり、バイアスを印加したローラや、ファークラシ等が使用される。このときトナーがクリーニングされにくいと、中間転写体との接触によりトナーがフィルミングを生じてしまう。またローラにより除去されたトナーをこのローラから金属プレートによりスクレープする際にその金属プレートに融着し、スクレープ不良が生じてしまう。特にカラー画像の光沢性、高透光性のカラー定着を向上させるために、低軟化性の結着樹脂の使用や、低融点のWaxを添加したトナーではより顕著に発生し易くなる。

【0081】そこで、本形態のトナーのフッ素系重合体をトナーに配合することにより、これらのクリーニング不良による中間転写体へのフィルミングや金属プレートのスクレープ不良は発生しない。

【0082】また、本形態において、回転する感光体とそれぞれ色の異なるトナーを有する現像手段とを備え前記感光体上にそれぞれ異なった色のトナー像を形成する複数の移動可能な像形成ユニットを円環状に配置した像形成ユニット群から構成され、像形成ユニット群全体を回転移動させ、感光体上に形成した異なる色のトナー像を転写材上に位置を合わせて重ねて転写してカラー像を形成するカラー電子写真装置に好適に使用される。

【0083】像形成ユニットは感光体や現像ローラが自転しながら、ユニット全体が公転する構成のため、現像器内ではトナーが一時的に現像ローラや供給ローラとも接触、離脱する状況が発生し、現像初期に於いて帯電の立ち上がり性が悪いと、地カブリの原因となる。

【0084】また、像形成ユニットが回転することによりトナーが上下に激しく移動するためシール部分からのトナーのこぼれが発生しやすく、そのためシール部分ではよりシールを強化する必要がある、融着現象が発生し、それが塊となって黒筋、白筋の画像ノイズの原因となる。

【0085】また、感光体上からクリーニングされ、感光体上から回収された廃トナーが再度感光体に繰り返し付着離脱する状況が必ず発生する。その廃トナーが感光体と再度繰り返し接触、離脱することで感光体へのフィルミングが著しく発生しやすくなり、感光体の寿命低下の要因となる。

【0086】そこで、本形態のトナーのフッ素系重合体をトナーに配合することにより、感光体へのフィルミングの発生がなくなり、良好な画像が安定して供給できるだけでなく、感光体の長寿命化が実現できる。

【0087】また、本形態では、転写プロセス後に感光体上に残留したトナーをクリーニングにより回収するクリーニングプロセス工程を有さず、次の帯電、露光、現像プロセスを行うクリーナーレスプロセスを基本構成とする電子写真装置に好適に使用される。

【0088】トナーは予備混合処理、熔融混練処理、粉碎分級処理、外添処理の工程を経て作成される。

【0089】予備混合処理は、結着樹脂とこれに分散させるべき添加剤を攪拌羽根を具備したミキサなどにより均一分散する処理である。ミキサとしては、スーパーミキサ（川田製作所製）、ヘンシェルミキサ（三井三池工業製）、PSミキサ（神鋼パンテック製）、レーディゲミキサ等の公知のミキサを使用する。

【0090】混練により得られたトナー塊を、カッターミルなどで粗粉碎し、その後ジェットミル粉碎（例えばIDS粉碎機、日本ニューマティック工業）などで細かく粉碎し、さらに必要に応じて気流式分級機で微粉粒子をカットして、所望の粒度分布のトナー粒子（トナー母体粒子）を得るものである。そして分級処理により3～6 μ mの範囲の体積平均粒子径を有するトナー粒子（トナー母体粒子）を所得する。

【0091】外添処理は、前記分級により得られたトナー粒子（トナー母体粒子）にシリカなどの外添剤を混合する処理である。これにはヘンシェルミキサ、スーパーミキサなどの公知のミキサが使用される。

【0092】

【実施例】次に、実施例により本発明を更に詳細に説明する。

【0093】（表1）に実施例で使用する結着樹脂の特性を示す。樹脂はビスフェノールAプロピルオキシド付加物、テレフタル酸、トリメリット酸、コハク酸、フマル酸を主成分としたポリエステル樹脂を使用し、配合比、重合条件により熱特性を変えた樹脂を使用した。

【0094】

【表1】

	Mn	Mw	Mz	T _g (°C)	T _m (°C)	T _i (°C)
PR-1	3800	39000	390000	60	144	109
PR-2	3600	40000	950000	62	135	105
PR-3	5000	120000	2400000	63	150	114
SR-1	2800	190000	1600000	59	131	105
SR-2	3100	210000	1800000	60	130	108

【0095】Mnは結着樹脂の数平均分子量、Mwは結着樹脂の重量平均分子量、MzはZ平均分子量であり、T_g (°C) は結着樹脂のガラス転移点、T_m (°C)、T_i (°C) はフローテスターでの軟化点、流出開始温度である。

【0096】（表2）に本実施例で使用するフッ素重合

体を示す。（ ）の中の比は、それぞれのフッ素含有重合体を構成するモノマーの配合割合をモル比で表したものを示す。

【0097】

【表2】

	組成
F-1	フルオロオレフィン-アルキルビニルエーテル共重合体(50:50)
F-2	フルオロオレフィン-アルキルビニルエーテル-ヒドロキシアルキルビニルエーテル-カルボキシアルキルビニルエーテル共重合体(50:30:15:5)
F-3	フルオロオレフィン-アルキルビニルエーテル-ヒドロキシアルキルビニルエーテル共重合体(50:40:10)
F-4	テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン-フルオロエチレン共重合体(20:30:50)
F-5	ポリテトラフルオロエチレン

【0098】（表3）に本実施例で使用するフッ素重合体の特性を示す。結晶化度はX線回折法を用いて、非晶部の散乱ピークと結晶部の回折ピークの面積比から算出した。Mnは数平均分子量、Mwは重量平均分子量、M

zはZ平均分子量、Peakは分子量極大ピーク値を示す分子量、T_g (°C) はガラス転移点を示す。

【0099】

【表3】

	結晶化度 (%)	Mn	Mw	Mz	peak	T _g (°C)
F-1	1	17000	40000	65000	39000	—
F-2	0	13000	41000	75000	40000	55
F-3	1	14000	42000	78000	40000	35
F-4	5	10000	30000	50000	28000	10
F-5	58	200000	—	—	—	(融点325°C)

【0100】(表4)に本実施例で使用する顔料を示す。

【0101】

【表4】

顔料	組成
CB	カーボンブラック
MC	C.I.ピグメントレッド57:1
CC	C.I.ピグメントブルー15:3
YC	C.I.ピグメントイエロー128

【0102】(表5)に本実施例に本実施例で使用したトナー材料組成を示す。

【0103】

【表5】

	結着樹脂	フッ素樹脂	顔料等
A-1	PR-3	F-1(2)	CB(5)
A-2	PR-3	F-2(2)	CB(5)
A-3	PR-3	F-3(2)	CB(5)
A-4	PR-3	F-4(2)	CB(5)
A-5	PR-3	F-5(2)	CB(5)
A-6	PR-1	F-2(2)	CB(5)
A-7	PR-2	F-2(2)	CB(5)
A-8	SR-1	F-2(2)	CB(5)
A-9	PR-1	F-1(2)	CB(5)
A-10	SR-1	F-1(2)	CB(5)
A-11	PR-1	F-5(2)	CB(5)
A-12	SR-1	F-5(2)	CB(5)
A-13	PR-2	F-1(2)	MC(5)
A-14	PR-2	F-2(3)	MC(5)
A-15	PR-2	F-3(3)	MC(5)
A-16	PR-2	F-4(3)	MC(5)
A-17	PR-2	F-5(3)	MC(5)
A-18	PR-1	F-2(3)	MC(5)
A-19	SR-2	F-2(3)	MC(5)
A-20	SR-2	F-5(3)	MC(5)
A-21	PR-2	F-2(3)	CC(5)
A-22	PR-2	F-2(3)	YC(5)

【0104】それぞれのトナーの重量平均粒径は6~7 μm 、体積粒径分布の変動係数が20~25%、個数粒径分布の変動係数が25~30%となるように試作した。

【0105】顔料、電荷制御剤、定着助剤の配合量比は結着樹脂100重量部に対する配合量(重量部)比を括弧内に示す。外添剤は日本アエロジル社製のR974を使用した。添加量はトナー100重量部に対して1重量部添加した。ZOS0型の攪拌羽根を具備したFM20Bを用いて、トナーを1kg投入し、1分間に2000回の回転速度で5分間攪拌し外添処理を行なった。

【0106】(実施例1)図1は本実施例で使用した電子写真装置の構成を示す断面図である。本実施例装置は、FP7742(松下電器社製)複写機を反転現像用に改造し、廃トナーリサイクル機構を付加した構成である。

【0107】301は有機感光体で、アルミニウムの導電性支持体上にオキシチタニウムフタロシアニンの粉末を蒸着により電荷発生層を形成し、その上にポリカーボネート樹脂(三菱ガス化学製Z-200)と、ブタジエンとヒドラソンの混合物を含む電荷輸送層を順次積層した構成のものである。302は感光体をマイナスに帯電するコロナ帯電器、303は感光体の帯電電位を制御するグリッド電極、304は信号光である。305は現像スリーブ、306はドクターブレード、307はキャリア保持のためのマグネットロール、308はキャリア、309はトナー、310は電圧発生装置、311は転写残りの廃トナー、312はクリーニングボックス、313はクリーニングボックス312中の廃トナー311を現像工程に戻すための輸送管である。転写残りのトナーをクリーニングブレード3142でかき落とし、クリーニングボックス312に一時的に貯められた廃トナー311は、輸送管313によって現像工程に戻されるよう構成されている。

【0108】314は感光体上のトナー像を紙に転写する転写ローラで、その表面が感光体301の表面に接触するように設定されている。転写ローラ314は導電性の金属からなる軸の周囲に導電性弾性部材を設けた弾性ローラである。基本的な条件は実施例1と同様である。

【0109】315は転写紙を転写ローラ314に導入する導電性部材からなる突入ガイド、316は導電性部材の表面を絶縁被覆した搬送ガイドである。突入ガイド315と搬送ガイド316は直接あるいは抵抗を介して接地している。317は転写紙、318は転写ローラ3

14に電圧印加する電圧発生電源である。

【0110】(表6)に画像テストを行った結果を示す。

【0111】

【表6】

	画像濃度(ID)		カブリ	高温下放置 でのカブリ	低湿下のID	
	初期	テスト後			初期	1千枚後
A-1	1.35	1.30	○	○	1.30	1.28
A-2	1.40	1.37	○	○	1.35	1.32
A-3	1.40	1.38	○	○	1.36	1.33
A-4	1.37	1.35	○	○	1.33	1.30
A-5	1.15	1.08	×	×	1.10	0.94
A-6	1.37	1.35	○	○	1.33	1.30
A-7	1.38	1.33	○	○	1.35	1.31
A-8	1.37	1.34	○	○	1.34	1.29
A-9	1.38	1.32	○	○	1.36	1.32
A-10	1.32	1.30	○	○	1.30	1.28
A-11	1.15	1.00	×	×	1.09	0.90
A-12	1.09	0.91	×	×	1.03	0.85

【0112】画像評価は画像形成の初期と20万枚後の耐久テスト後の画像濃度と地かぶりに評価した。地かぶりは明視にて判断し、実用上問題ないレベルであれば合格(○)とした。その後、高温下に放置して1千枚の画像テストを行い、カブリの増加を見た。トナー濃度制御が不良となり、オーバートナーになるとカブリが急増するため、その状態を観察した。さらに別実験にて高温低湿下に一晚放置し、次の日5千枚の画像テストを行い、5千枚後の画像濃度を示す。

【0113】トナーサンプルA-1、A-2、A-3、A-4、A-6、A-7、A-8、A-9、A-10では、横線の乱れやトナーの飛び散り、転写不良や紙の裏汚れがなく、文字の中抜けなどがなくベタ黒画像が均一で、画像濃度1.25以上の高濃度の画像が得られた。非画像部での地かぶりも発生していなかった。更に、20万枚の長期複写テストを行ったところ、また感光体表面上でのフィルミングはなく、初期の画像に比べて遜色のない高濃度、低地カブリの複写画像が得られた。また高温下でのカブリの発生はなく、高温低湿下でも濃度低下は発生しなかった。しかしトナーサンプルA-5、A-11、A-12では、画像濃度の低下が見られ、また高温下ではトナー濃度がオーバーに走りカブリの発生が多く、また高温低湿下でも急激な濃度低下が発生した。

【0114】(実施例2)図2は本実施例で使用したフルカラー画像形成用の電子写真装置の構成を示す断面図である。図2において、1はカラー電子写真プリンタの外装筐で、図中の右端面側が前面である。1Aはプリン

タ前面板であり、この前面板1Aはプリンタ外装筐1に対して下辺側のヒンジ軸1Bを中心に点線表示のように倒し開き操作、実線表示のように起こし閉じ操作自由である。プリンタ内に対する中間転写ベルトユニット2の着脱操作や紙詰まり時などのプリンタ内部点検保守等は前面板1Aを倒し開いてプリンタ内部を大きく解放することにより行われる。この中間転写ベルトユニット2の着脱動作は、感光体の回転軸母線方向に対し垂直方向になるように設計されている。

【0115】中間転写ベルトユニット2の構成を図3に示す。中間転写ベルトユニット2はユニットハウジング2aに、中間転写ベルト3、導電性弾性体よりなる第1転写ローラ4、アルミローラよりなる第2転写ローラ5、中間転写ベルト3の張力を調整するテンションローラ6、中間転写ベルト3上に残ったトナー像をクリーニングするベルトクリーナローラ7、クリーナローラ7上に回収したトナーをかきおとすスクレーパ8、回収したトナーを溜めおく廃トナー溜め9aおよび9b、中間転写ベルト3の位置を検出する位置検出器10を内包している。この中間転写ベルトユニット2は、図2に示されているように、プリンタ前面板1Aを点線のように倒し開いてプリンタ外装筐1内の所定の収納部に対して着脱自在である。

【0116】中間転写ベルト3は、絶縁性樹脂中に導電性のフィラーを混練して押出機にてフィルム化して用いる。本実施例では、絶縁性樹脂としてポリカーボネート樹脂(たとえば三菱ガス化学製、ユーピロンZ300)

95重量部に、導電性カーボン（たとえばケッチェンブラック）5重量部を加えてフィルム化したものを用いた。また、表面にフッ素樹脂をコートした。フィルムの厚みは約350 μ m、抵抗は約 $10^7 \sim 10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ である。ここで、中間転写ベルト3としてポリカーボネート樹脂に導電性フィラーを混練し、これをフィルム化したものを用いているのは、中間転写ベルト3の長期使用による弛みや、電荷の蓄積を有効に防止できるようにするためであり、また、表面をフッ素樹脂でコートしているのは、長期使用による中間転写ベルト表面へのトナーフィルミングを有効に防止できるようにするためである。

【0117】この中間転写ベルト3を、厚さ100 μ mのエンドレスベルト状の半導電性のウレタンを基材としたフィルムよりなり、周囲に $10^6 \sim 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ の抵抗を有するように低抵抗処理をしたウレタンフォームを成形した第1転写ローラ4、第2転写ローラ5およびテンションローラ6に巻回し、矢印方向に移動可能に構成する。ここで、中間転写ベルト3の周長は、最大用紙サイズであるA4用紙の長手方向の長さ（297mm）に、後述する感光体ドラム（直径30mm）の周長の半分より若干長い長さ（63mm）を足した360mmに設定している。

【0118】中間転写ベルトユニット2がプリンタ本体に装着されたときには、第1転写ローラ4は、中間転写ベルト3を介して感光体11（図3に図示）に約 $9.8 \times 10^4 \text{ (N/m}^2\text{)}$ の力で圧接され、また、第2転写ローラ5は、中間転写ベルト3を介して上記の第1転写ローラ4と同様の構成の第3転写ローラ12（図3に図示）に圧接される。この第3転写ローラ12は中間転写ベルト3に従動回転可能に構成している。

【0119】クリーナローラ7は、中間転写ベルト3を清掃するベルトクリーナ部のローラである。これは、金属性のローラにトナーを静電的に吸引する交流電圧を印加する構成である。なお、このクリーナローラ7はゴムブレードや電圧を印加した導電性ファブラシであってもよい。

【0120】図2において、プリンタ中央には黒、シアン、マゼンタ、イエロの各色用の4組の扇型をした像形成ユニット17Bk、17Y、17M、17Cが像形成ユニット群18を構成し、図のように円環状に配置されている。各像形成ユニット17Bk、17Y、17M、17Cは、プリンタ上面板1Cをヒンジ軸1Dを中心に開いて像形成ユニット群18の所定の位置に着脱自在である。像形成ユニット17Bk、17Y、17M、17Cはプリンタ内に正規に装着されることにより、像形成ユニット側とプリンタ側の両者側の機械的駆動系統・電気回路系統が相互カップリング部材（不図示）を介して結合して機械的・電氣的に一体化する。

【0121】円環状に配置されている像形成ユニット1

7Bk、17C、17M、17Yは支持体（図示せず）に支持されており、全体として移動手段である移動モータ19に駆動され、固定されて回転しない円筒状の軸20の周りに回転移動可能に構成されている。各像形成ユニットは、回転移動によって順次前述の中間転写ベルト3を支持する第2転写ローラ4に対向した像形成位置21に位置することができる。像形成位置21は信号光22による露光位置でもある。

【0122】各像形成ユニット17Bk、17C、17M、17Yは、中に入れた現像剤を除きそれぞれ同じ構成部材よりなるので、説明を簡略化するため黒用の像形成ユニット17Bkについて説明し、他色用のユニットの説明については省略する。

【0123】図4に像形成ユニットを示す。11は感光体、30はJIS-A硬度60°のシリコンゴムよりなる $\phi 18\text{mm}$ の現像ローラで、感光体に21Nの力で圧接され、矢印の方向に回転する。31は $\phi 14\text{mm}$ のウレタンスポンジよりなる供給ローラで、トナーホッパー内のトナーを現像ローラに供給する。32は金属製のブレードで現像ローラ上にトナーの層を形成する。33は電源で230Vの直流と、500Vpp（1kHz）の交流電圧が印加される。24はエピクロルヒドリンゴムよりなる $\phi 12\text{mm}$ の帯電ローラで直流バイアス-1kVが印加される。感光体表面を-450Vに帯電する。26は現像剤溜め、34はクリーナ、27は廃トナー、28Bkはブラクトナーである。

【0124】図2の35はプリンタ外装筐1内の下側に配設したレーザビームスキャナ部であり、図示しない半導体レーザ、スキャナモータ35a、ポリゴンミラー35b、レンズ系35cなどから構成されている。このレーザビームスキャナ部35からの画像情報の時系列電気画素信号に対応した画素レーザ信号光22は、像形成ユニット17Bkと17Yの間に形成された光路窓36を通過して、軸20の一部に開けられた窓37を通して軸20内の固定されたミラー38に入射し、反射されて像形成位置21にある像形成ユニット17Bkの露光窓25から像形成ユニット17Bk内にほぼ水平に進入し、像形成ユニット内に上下に配設されている現像剤溜め26とクリーナ34との間の通路を通過して感光体11の左側面の露光部に入射し母線方向に走査露光される。

【0125】ここで光路窓36からミラー38までの光路は両隣の像形成ユニット17Bkと17Yとのユニット間の隙間を利用しているため、像形成ユニット群18には無駄になる空間がほとんど無い。また、ミラー38は像形成ユニット群18の中央部に設けられているため、固定された単一のミラーで構成することができ、シンプルでかつ位置合わせなどが容易な構成である。

【0126】12はプリンタ前面板1Aの内側で紙給送ローラ39の上方に配設した第3転写ローラであり、中間転写ベルト3と第3転写ローラ12との圧接された二

ップ部には、プリンタ前面板1Aの下部に設けた紙給送ローラ39により用紙が送られてくるように用紙搬送路が形成されている。

【0127】40はプリンタ前面板1Aの下辺側に外方に突出させて設けた給紙力セットであり、複数の紙Sを同時にセットできる。41aと41bとは紙搬送タイミングローラ、42aは定着ローラ、42bは加圧ローラ、42cはフッ素ゴムからなる定着ベルト、42dは加熱媒体ローラ、43は第3転写ローラ12と定着ローラ対間に設けた紙ガイド板、44a・44bは定着ローラ対の紙出口側に配設した紙排出ローラ対である。

【0128】図5にその定着プロセスを示す。定着ローラ42aとヒートローラ42dとの間にベルト42cがかけられている。定着ローラ42aと加圧ローラ42bとの間に所定の加重がかけられており、ベルトと加圧ローラとの間でニップが形成される。ヒートローラ42dの内部にはヒータが設けられ、外面には温度センサー51が配置されている。

【0129】加圧ローラ42bは加圧バネ52により定着ローラ42aに押しつけられている。トナー53を有する記録材54は、案内板55に沿って動く。

【0130】定着部材としての定着ローラ42aは、長さが250mm、外径が14mm、厚さ1mmのアルミニウム製中空ローラ芯金56の表面に、JIS規格によるゴム硬度(JIS-A)が20度のシリコンゴムからなる厚さ3mmの弾性層57を設けている。この上にシリコンゴム層58が3mmの厚みで形成され外径が約20mmとなっている。図示しない駆動モータから駆動力を受けて100mm/sで回転する。

【0131】ヒートローラ42dは肉厚1mm、外径20mmのアルミニウムの中空パイプからなっている。内部に加熱用の700Wのランプヒータ58を有し、定着ローラ表面温度はサーミスタを用いて表面温度170℃に制御した。また、OHP画像定着の際は50mm/sと半速での定着を行った。

【0132】加圧部材としての加圧ローラ42bは、長さが250mm、外径20mmである。これは外径16mm、厚さ1mmのアルミニウムからなる中空ローラ芯金59の表面にJIS規格によるゴム硬度(JIS-A)が55度のシリコンゴムからなる厚さ2mmの弾性層60を設けている。この加圧ローラ42bは、回転可能に設置されており、片側147Nのバネ加重のバネ52によって定着ローラ1との間で幅5.0mmのニップ幅を形成している。

【0133】各像形成ユニット17Bk、17C、17M、17Y、中間転写ベルトユニット2には、廃トナー溜めを設けている。

【0134】以下、動作について説明する。

【0135】最初、像形成ユニット群18は、図2に示すように、黒の像形成ユニット17Bkが像形成位置2

1にある。このとき感光体11は中間転写ベルト3を介して第1転写ローラ4に対向接触している。

【0136】像形成工程により、レーザビームスキャナ部35により黒の信号光が像形成ユニット17Bkに入力され、黒トナーによる像形成が行われる。このとき像形成ユニット17Bkの像形成の速度(感光体の周速に等しい100mm/s)と中間転写ベルト3の移動速度は同一になるように設定されており、像形成と同時に第1転写ローラ4の作用で、黒トナー像が中間転写ベルト3に転写される。このとき第1転写ローラには+1kVの直流電圧を印加した。黒のトナー像がすべて転写し終わった直後に、像形成ユニット17Bk、17C、17M、17Yは像形成ユニット群18として全体が移動モータ19に駆動されて図中の矢印方向に回転移動し、ちょうど90度回転して像形成ユニット17Cが像形成位置21に達した位置で止まる。この間、像形成ユニットの感光体以外のトナーホッパ26やクリーナ34の部分は感光体11先端の回転円弧より内側に位置しているので、中間転写ベルト3が像形成ユニットに接触することはない。

【0137】像形成ユニット17Cが像形成位置21に到着後、前と同様に今度はシアン(S)の信号でレーザビームスキャナ部35が像形成ユニット17Cに信号光22を入力しシアンのトナー像の形成と転写が行われる。このときまでに中間転写ベルト3は一回転し、前に転写された黒のトナー像に次のシアンのトナー像が位置的に合致するように、シアン(S)の信号光の書き込みタイミングが制御される。この間、第3転写ローラ12とクリーナローラ7とは中間転写ベルト3から少し離れており、転写ベルト上のトナー像を乱さないように構成されている。

【0138】以上と同様の動作を、マゼンタ(M)、イエロ(Y)についても行い、中間転写ベルト3上には4色のトナー像が位置的に合致して重ね合わされカラー像が形成された。最後のイエロトナー像の転写後、4色のトナー像はタイミングを合わせて給紙力セット40から送られる用紙に、第3転写ローラ12の作用で一括転写される。このとき第2転写ローラ5は接地し、第3転写ローラ12には+1.5kVの直流電圧を印加した。用紙に転写されたトナー像は定着ローラ対42a・42bにより定着された。用紙はその後排出ローラ対44a・44bを経て装置外に排出された。中間転写ベルト3上に残った転写残りのトナーは、クリーナローラ7の作用で清掃され次の像形成に備えた。

【0139】次に単色モード時の動作を説明する。単色モード時は、まず所定の色の像形成ユニットが像形成位置21に移動する。次に前と同様に所定の色の像形成と中間転写ベルト3への転写を行い、今度は転写後そのまま続けて、次の第3転写ローラ12により給紙力セット40から送られてくる用紙に転写をし、そのまま定着した。

【0140】(表7)に図2の電子写真装置により、画像出しを行った結果を示す。

	画像濃度(ID)		カブリ	高温下放置でのカブリ	転写効率(%)
	初期	テスト後			
A-13	1.32	1.30	○	○	92.5
A-14	1.40	1.40	○	○	94.8
A-15	1.35	1.34	○	○	93.5
A-16	1.34	1.33	○	○	91.9
A-17	1.16	1.03	×	×	80.3
A-18	1.34	1.30	○	○	91.9
A-19	1.34	1.30	○	○	90.9
A-20	1.08	0.90	×	×	78.5
A-21	1.44	1.42	○	○	93.9
A-22	1.35	1.33	○	○	92.9

【0141】
【表7】

【0142】かかる電子写真装置により、前記のように製造したトナーを用いて画像出しを行ったところ、横線の乱れやトナーの飛び散り、文字の中抜けなどがなくベタ黒画像が均一で、16本/mmの画線をも再現した極めて高解像度高画質の画像が得られ、画像濃度1.3以上の高濃度の画像が得られた。また、非画像部の地かぶりも発生していなかった。更に、1万枚の長期耐久テストにおいても、流動性、画像濃度とも変化が少なく安定した特性を示した。また現像時の全面ベタ画像を取ったときの均一性も良好であった。現像メモリーも発生していない。また転写においても中抜けは実用上問題ないレベルであり、転写効率は90%であった。また、感光体、中間転写ベルトへのトナーのフィルミングも実用上問題ないレベルであった。中間転写ベルトのクリーニングのスクレイプ不良も未発生であった。また定着時のトナーの乱れやトナー飛びもほとんど生じていない。またクリーニングブレードを使用せずに転写時の残トナーをこのまま現像での回収を行うクリーナプロセスにおいても、回収がスムーズに行え、前画像の履歴が残ることがなかった。しかし、A-17、A-20トナーは感光体のフィルミングや転写中抜けが発生し、カブリも多く発生した。中間転写ベルトのフィルミングや、クリーニングのスクレイプ不良も発生した。現像時の全面ベタ画像を取ったときに後半部にかすれが生じた。定着時にトナー飛びが発生した。

【0143】次に(表8)にOHP用紙に付着量0.4g/cm²以上のベタ画像をプロセス速度は100mm/s、オイルを塗布しないベルトを用いた定着装置にて非オフセット性試験を行った。定着ニップ部でOHPのジヤムは発生しなかった。普通紙の全面ベタグリーン画像では、オフセットは122000枚目までは全く発生しなかった。シリコン又はフッ素系の定着ベルトでオイル

を塗布せずともベルトの表面劣化現象はみられない。

【0144】透過率と、高温でのオフセット性を評価した。プロセス速度は100mm/sで、160℃で透過率は分光光度計U-3200(日立製作所)で、700nmの光の透過率を測定した。定着性、耐オフセット性、保存安定性の結果を示す。

【0145】
【表8】

	透過率(%)	高温オフセット
A-13	90.5	200℃まで未発生
A-14	94.3	195℃まで未発生
A-15	93.5	190℃まで未発生
A-16	92.7	190℃まで未発生
A-17	72.5	180℃まで未発生
A-18	93.7	190℃まで未発生
A-19	91.3	195℃まで未発生
A-20	88.3	180℃まで未発生
A-21	93.0	195℃まで未発生
A-22	93.4	195℃まで未発生

【0146】OHP透光性が80%以上を示しており、また非オフセット温度幅も40～60Kとオイルを使用しない定着ローラにおいて良好な定着性を示した。また50℃、24時間の保存安定性においても凝集はほとんど見られなかった。

【0147】

【発明の効果】以上のように、本発明によれば、トナーの熱融着や凝集を生じず、長期連続使用での過帯電による画像濃度低下、低温低湿下でのカブリを防止することができ、均一な帯電分布を有し、長期使用しても安定した画像特性を出力し続けることが可能となる。

【0148】また接触式の成分現像法に使用してもトナーの熱融着や凝集を生じず、長期連続使用での過帯電による画像濃度低下、低温低湿下でのカブリを防止することができ、均一な帯電分布を有し、長期使用しても安定した画像特性を出力し続けることが可能となる。

【0149】導電性弾性ローラや、中間転写体を用いた電子写真方法で転写時の中抜けや飛び散りを防止し、高転写効率を得ることが可能となる。高湿下での長期使用においても、感光体、中間転写体のフィルミングを防止することができる。中間転写体のクリーニング性を向上することができる。クリーニングブレードを使用しないクリーニングプロセスにおいても転写残トナーの回収がスムーズに行え、前画像の履歴が残らないようにすることができる。

【0150】シリコン又はフッ素系の定着ベルトでオイルを塗布せずとも、高いOHP透光性を維持しながらオフセット性を防止できる。また長期使用してもベルトの表面劣化現象を生じることなく、良好な非オフセット性を維持させることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施例で使用した電子写真装置の構成を示す断面図

【図2】本発明の実施例で使用した電子写真装置の構成を示す断面図

【図3】本発明の実施例で使用した中間転写ベルトユニットの構成を示す断面図

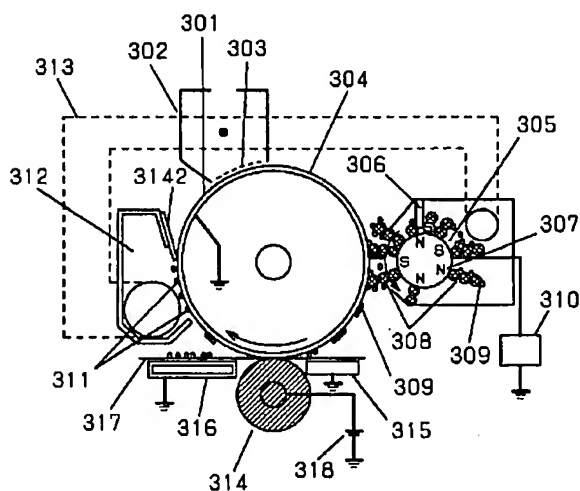
【図4】本発明の実施例で使用した現像ユニットの構成を示す断面図

【図5】本発明の実施例で使用した定着ユニットの構成を示す断面図

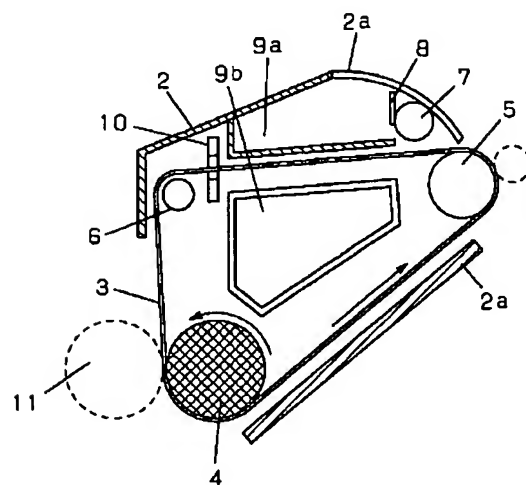
【符号の説明】

- 2 中間転写ベルトユニット
- 3 中間転写ベルト
- 4 第1転写ローラ
- 5 第2転写ローラ
- 6 テンションローラ
- 11 感光体
- 12 第3転写ローラ
- 17 B k, 17 C, 17 M, 17 Y 像形成ユニット
- 18 像形成ユニット群
- 21 像形成位置
- 22 レーザ信号光
- 35 レーザビームスキャナ部
- 38 ミラー
- 305 現像スリーブ
- 306 ドクターブレード
- 307 マグネットロール
- 308 キャリア
- 311 廃トナー
- 312 クリーニングボックス
- 313 廃トナー輸送管

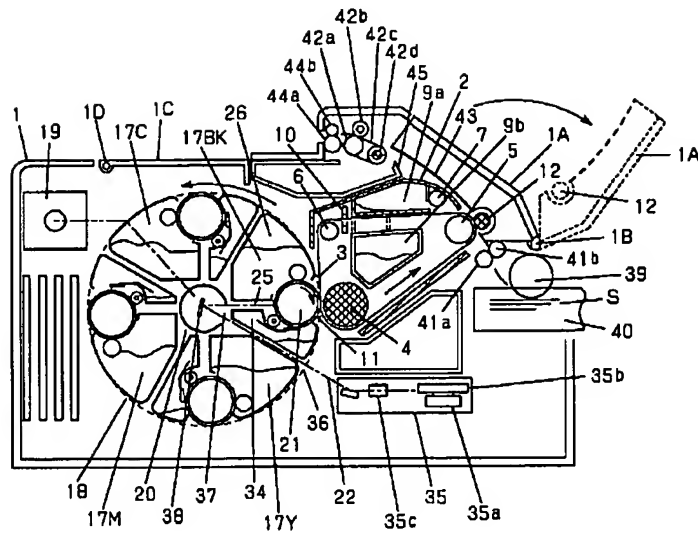
【図1】



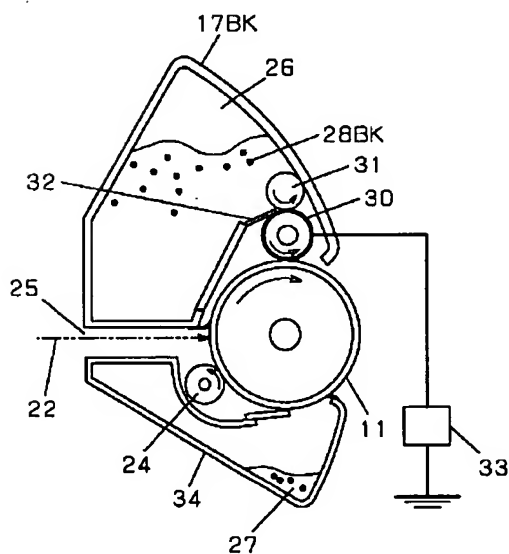
【図3】



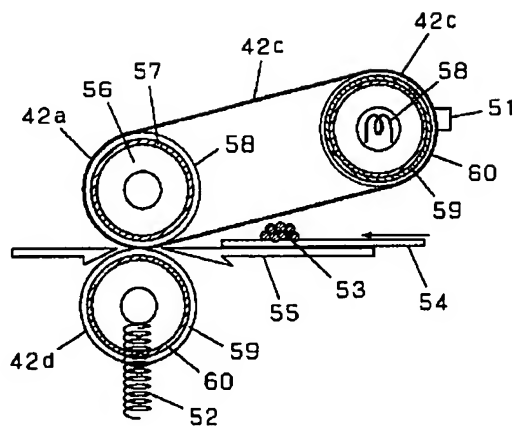
【図2】



【図4】



【図5】



フロントページの続き

(72)発明者 湯浅 安仁
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

Fターム(参考) 2H005 AA01 AA06 CA08 CA11 CA14
CA18 DA01 EA06 EA10